

Physica
JAN 24 1947

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
VON
H. GEIGER

115. BAND. 7. UND 8. HEFT

MIT 52 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 4. MAI 1940)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1940



Debyeeflex
Röntgen-Apparat
 für Feinstruktur-Untersuchungen

Aufnahmegeräte
 der verschiedensten Art
 für Laue, Debye-Scherrer und
 Rückstrahlaufnahmen

Rich. Seifert & Co.
 Hamburg 13

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahrenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen, werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

Zur Elektronentheorie der kristallinen Verbindungen vom Typus des Kupferoxyds *).

Von H. Dressnandt.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Januar 1940.)

An den zweiwertigen Kupferverbindungen wird das Verhalten der Elektronen in Ionenkristallen näher studiert und die Grenzen der bisherigen Vorstellungen aufgezeigt. Zur Deutung des magnetischen Verhaltens wird eine Fehlordnungstheorie einer antiferromagnetischen Spinordnung im Kristallgitter gegeben, wofür die Austauschwechselwirkung die maßgebende Rolle spielt. Während in der Elektronentheorie der Metalle und in der Wilsonschen Halbleitertheorie die Annahme eines periodischen Potentials zu der Vorstellung führt, daß sich bereits im Grundzustand die Elektronen in Energiebändern anordnen, wird hier gezeigt, daß in den meisten Ionengittern diese Annahme keine Berechtigung mehr hat, da dem Aufelektron die anderen Elektronen nicht mehr beliebig leicht ausweichen können, wie das in Metallen der Fall ist. Ein eindimensionales Potentialmuldenmodell führt zu festgebundenen, lokalisierten Elektronen, die erst durch einen endlichen Energieaufwand zu leitenden Elektronen gemacht werden können. Insbesondere wird bei CuO diese „innere Ionisierungsenergie“ theoretisch abgeschätzt. Schließlich wird der entwickelte Leitfähigkeitsmechanismus im Vergleich mit anderen möglichen Mechanismen an verschiedenen Verbindungen diskutiert.

I. Experimentelle Grundlagen und Problemstellung.

In einer Übersicht über die verschiedenen Halbleitertypen¹⁾ wurde von Schottky für Halbleiter von der Art des CuO, CoO usw. der Begriff „Offenbandhalbleiter“ geprägt, weil in diesen Verbindungen das Metallion eine unabgeschlossene Elektronenschale besitzt, die nach der Wilsonschen Halbleitertheorie im Gitter zu einem nur teilweise besetzten „offenen“ Energieband aufspalten müßte. Die unter diesen Umständen zu erwartende metallische Leitfähigkeit tritt jedoch bei diesen Verbindungen nicht auf; der Widerspruch ließ sich bisher nur lösen, wenn man in diesem Falle von der wellenmechanischen Betrachtungsweise absah und sich auf die klassische korpuskulare Auffassung beschränkte. Da jedoch zu erwarten war, daß hierbei wichtige wellenmechanische Züge im Verhalten dieser Stoffe unberücksichtigt blieben, wurde mir von Prof. Schottky die Aufgabe gestellt, nach einer Methode zur einigermaßen adäquaten wellenmechanischen Fassung dieses Halbleitertyps zu suchen.

*) D 11.

¹⁾ W. Schottky, Statistik und Thermodynamik der Unordnungszustände in Kristallen, insbesondere bei geringer Fehlordnung. ZS. f. Elektrochem. **45**, 33, 1939.

1. Die elektrische Leitfähigkeit der Cuprerverbindungen. Elektrische Messungen¹⁾ an dem Oxyd des zweiwertigen Kupfers CuO haben ergeben, daß die Leitfähigkeit dieser Substanz elektronischen Charakters ist und mit wachsender Temperatur ansteigt. Oberhalb 600° C ist nach Gundermann und Wagner (a. a. O.) ein steiler, durch Sauerstoff kaum beeinflussbarer Temperaturgang vorhanden, der in der bekannten Leitfähigkeitsformel

$$\kappa = A e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (1)$$

einer Energiekonstante ε von etwa 0,9 e-Volt entspricht. Bei tieferen Temperaturen streuen die κ -Werte außerordentlich; je nach der thermischen Vorbehandlung und dem bei der Glüh Temperatur angewandten Sauerstoffpartialdruck schwankt $\log \kappa$ bei 20° C zwischen -2,08 und -8,64 und gleichzeitig die Energiekonstante ε zwischen 0,15 und 0,6 e-Volt.

Es besteht noch keine Klarheit darüber, ob die am besten oder am schlechtesten leitenden Proben das reinste CuO darstellen; die Tatsache, daß bei Zimmertemperatur die hochohmigen Proben stets einen stark frequenzabhängigen Widerstand zeigen²⁾, der auf das Vorhandensein dünner hochohmiger Schichten hinweist, wurde eine Zeitlang als Beweis dafür angesehen, daß das reine CuO gut leitend ist und sich nur bei gewissen thermischen Behandlungen³⁾ hochohmige Schichten bilden. Eine zwanglosere Deutung, die auch das anfangs geschilderte Hochtemperatur-Verhalten mit umfaßt, scheint jedoch die zu sein, daß das bei Zimmertemperatur hochohmige CuO das reinste ist; die Hochtemperatur-Leitfähigkeit läßt sich dann als Eigenhalbleitung deuten, die zusätzliche Kalt-Leitfähigkeit der gutleitenden Proben als Störstellen-Leitfähigkeit, und die Schichtenbildung wird dadurch erklärt, daß eine vorher sauerstoffreiche Probe durch entgasende⁴⁾ Behandlung bei mittleren Temperaturen nur in den äußersten Oberflächenschichten der Kristallite in das reine CuO übergeht⁵⁾.

Für die folgende theoretische Studie kommt es auf den genauen Temperaturkoeffizienten der Eigenhalbleitung nicht an. Den Ausgangspunkt

¹⁾ J. Gundermann u. C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) **37**, 157, 1937; H. H. v. Baumbach, H. Dünwald u. C. Wagner, ebenda (B) **22**, 226, 1933; W. Hartmann, ZS. f. Phys. **102**, 709, 1936; Lehfeldt, Aktenvermerk des Zentrallabors der Siemens & Halske AG., ZL 1764/38 Ldt. — ²⁾ P. Guillery, Ann. d. Phys. **14**, 216, 1932. — ³⁾ Hohe Temperaturen und geringer Sauerstoffdruck begünstigen das Auftreten hoher Widerstände. — ⁴⁾ Selbstverständlich wurde von Gundermann und Wagner der Zersetzungsdruck des CuO noch nicht unterschritten. Bei den zitierten Versuchen von Siemens & Halske, die an gesintertem CuO vorgenommen wurden, war allerdings diese Bedingung nicht sicher erfüllt. — ⁵⁾ Die extrem niedrige Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff in CuO ist bekannt.

der Betrachtung bildet vielmehr nur die Tatsache, daß auf alle Fälle eine *endliche Aktivierungsenergie* zur Erzeugung thermischer Leitungselektronen im reinen CuO-Kristall aufgewendet werden muß. Da die Energiekonstante ε bei Eigenhalbleitern den *halben* Energieaufwand zur Erzeugung eines Elektronenpaares (Elektron + Defektelektron) darstellt (vgl. 11. Abschnitt), haben wir diesen Energieaufwand E für das CuO gleich 2ε , also zwischen 0,3 und 1,8 e-Volt, wahrscheinlich aber an der oberen Grenze dieses Intervalls, anzusetzen.

Im Gegensatz dazu ist CuS ein metallischer Leiter, der bei Zimmertemperatur eine spezifische Leitfähigkeit $\kappa \approx 2 \cdot 10^4 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufweist¹⁾ und bei 1,5° K sogar supra-leitend wird.

Der Leitungscharakter der (schwer herstellbaren) Verbindungen CuSe und CuTe ist anscheinend nicht bekannt. Ebenso sind die Cuprihalogenide nicht auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Die wasserfrei vorkommenden Cuprisalze CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{CN})_2$ usw. zeigen offenbar keine metallische Leitfähigkeit.

2. Die magnetische Suszeptibilität der Cuprerverbindungen. Von Klemm und Schüth²⁾ wurden einige Cuprerverbindungen in ihrem magnetischen

Verhalten untersucht. In Fig. 1 ist das Produkt $\chi_{\text{Mol}} \cdot T \cdot 10^3$ gegen T aufgetragen, da für Stoffe, die dem Curieschen Gesetz $\chi \cdot T = C$ gehorchen, dieses Produkt konstant sein soll. Die gestrichelte waagerechte Linie entspricht einem Bohrschen Magneton bei jedem Cu^{++} -Ion in der Betrachtung als Langevin-Gas. Da die Magnetisierung im Kristall wegen der starken Kopplung der Bahnmomente der Elektronen nur von den Elektronenspins herrühren kann, müssen bei CuO bei Zimmertemperatur ungefähr ein Fünftel aller Elektronenspins frei beweglich sein. Bei CuSO_4 und CuCl_2 wird bei Zimmertemperatur sichtlich bereits vollkommene Freiheit der

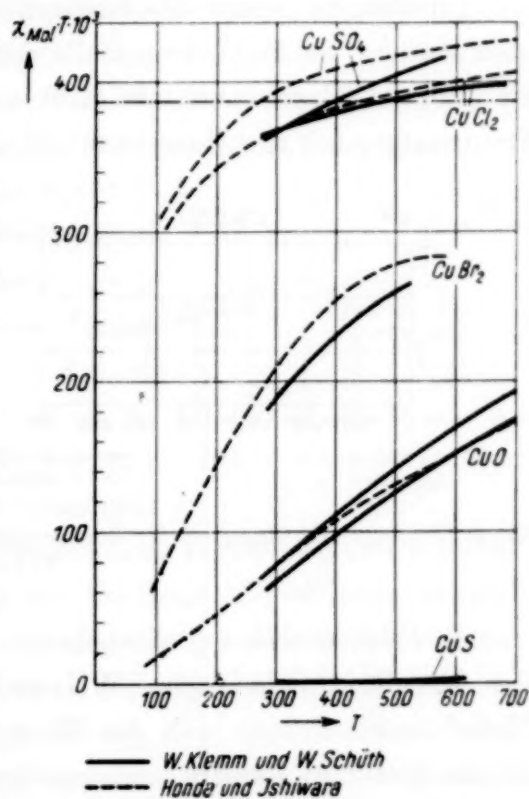


Fig. 1. $\chi_{\text{Mol}} \cdot T$ in Abhängigkeit von T für einige Cuprerverbindungen (nach W. Klemm und W. Schüth).

¹⁾ K. Fischbeck u. O. Dornier, ZS. f. anorg. Chem. **181**, 372, 1929.
²⁾ W. Klemm u. W. Schüth, ZS. f. anorg. u. allgem. Chem. **203**, 104, 1931/32.

Spins erlangt, während CuBr_2 in seinem Verhalten dazwischen steht. Der Gang der effektiven Magnetonzahl von CuS zu CuSO_4 zwischen 0 und 1 kann als Bestätigung dafür angesehen werden, daß der Paramagnetismus in der Tat dem Cu^{++} -Ion zuzuschreiben ist. Da im Cu^{++} -Ion die 3 *d*-Schale nur mit 9 Elektronen besetzt ist, muß es sich offenbar um den unabgesättigten Spin eines Elektrons in dieser unabgeschlossenen Schale handeln.

Im übrigen genügt die Suszeptibilität der meisten Cuprverbindungen, insbesondere des CuO , keinesfalls dem Curieschen Gesetz, da nach Fig. 1 die effektive Magnetonzahl stark von der Temperatur abhängig ist. Den Temperaturgang der Suszeptibilität des CuO und des CuBr_2 zeigt Fig. 2.

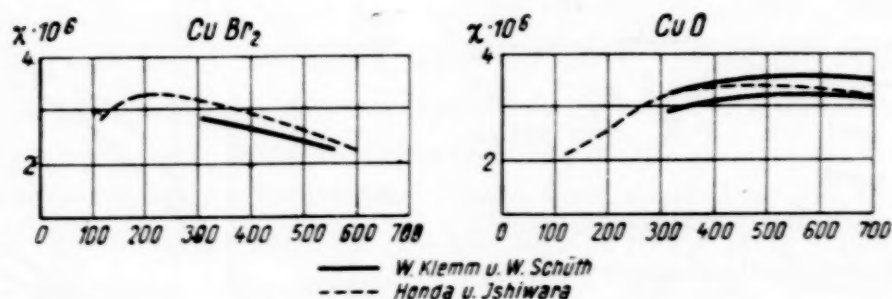


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von CuBr_2 und CuO (nach W. Klemm und W. Schüth).

3. *Problemstellung.* Ausgehend von der wellenmechanischen Theorie der Metalle¹⁾ entwickelte Wilson²⁾ eine Halbleitertheorie. Nach der Metalltheorie ordnen sich die Energiezustände der Elektronen im ganzen Kristallgitter in Bändern an, von denen jedes einzelne von zweimal soviel Elektronen als Elementarzellen (primitivste Translationszellen) vorhanden sind, besetzt werden kann, also von zwei Elektronen pro Elementarzelle. In den Bändern liegen die Zustände fast dicht, zwischen ihnen bestehen Gebiete verbotener Energie, wenn sie sich nicht gerade überlappen. Vollbesetzte Bänder tragen zur Leitfähigkeit nichts bei, da immer paarweise Zustände, die entgegengesetztem Strom entsprechen, existieren und wegen des Pauli-Verbots die Elektronen ihre Zustände nur austauschen könnten, also den Gesamtzustand nicht verändern können. Die metallische Leitfähigkeit kommt dadurch zustande, daß in den Metallen stets unvollständig besetzte Bänder existieren, indem, wie bei den einwertigen Metallen, nur ein Valenzelektron pro Elementarzelle zur Verfügung steht, oder, wie bei den Erdalkalimetallen, durch Überlappung eines vollbesetzten und eines freien Bandes freie Plätze in beiden Bändern auftreten.

¹⁾ Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. 24/2, 2. Auflage. — ²⁾ A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London **133**, 458, 1931; **134**, 277, 1932; **136**, 487, 1932.

Diese Grundvorstellungen sind nun von Wilson auf Halbleiter und Isolatoren übertragen worden. Wilson nimmt an, daß auch in nichtleitenden Kristallen sämtliche Elektronen des Kristalls miteinander im Austausch stehen und sich infolgedessen in gemeinsame Energiebänder einordnen. Nur soll bei Isolatoren die Besetzung der Energiebänder gerade derart sein, daß nur vollkommen besetzte, und, durch eine Energielücke E davon getrennt, vollkommen unbesetzte Energiebänder auftreten. Eine Halbleitung (im störstellenfreien Gitter) soll jedoch dann möglich sein, wenn die Energielücke E so klein ist, daß die obersten Elektronen des gefüllten Bandes mittels ihrer thermischen Energie diese Lücke überwinden und solche Zustände im oberen (und unteren) Band hervorrufen können, die das Fließen eines Stromes ermöglichen. Aus dieser Theorie folgt für die Leitfähigkeit in der Tat eine Formel der oben angegebenen Art, wobei $\varepsilon = E/2$ zu setzen ist.

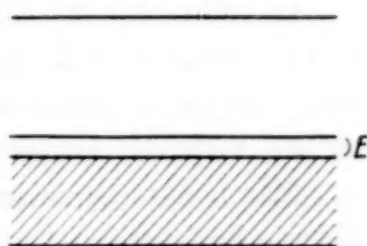


Fig. 3. Energiebänder nach A. H. Wilson.

Das Cu^{++} -Ion des CuO -Gitters hat nur 9 d -Elektronen, also eine ungerade Elektronenzahl in der äußersten Schale; nach der Wilsonschen Vorstellung wäre mithin, wie bei den einwertigen Metallen, für die Cu-Ionen des Gitters ein nicht vollbesetztes Band und infolgedessen metallische Leitfähigkeit anzunehmen. Es entsteht die Aufgabe, diesen Widerspruch aufzuklären.

Eine verhältnismäßig einfache Auflösung der Schwierigkeit würde darin bestehen, daß man bei CuO eine besondere Art der Bandaufspaltung annimmt. Nach einer neuen Gitterbestimmung¹⁾ gehören nämlich nach einer Feststellung von Mrowka²⁾ zur primitivsten Translationszelle des CuO 2 Cu^{++} -Ionen. Dann wäre die gesamte Zahl der d -Elektronen pro Elementarzelle wieder geradzahlig, nämlich 18 und man könnte vermuten, daß diese 18 Elektronen gerade ausreichen, um ein Energieband, das von den nächsten besetzbaren Zuständen durch eine Energielücke E getrennt ist, voll auszufüllen (Fig. 3).

Mit dieser Deutung der elektrischen Leitfähigkeit steht nun aber das magnetische Verhalten in Widerspruch, da die Vollbesetzung eines Energiebandes im Wilsonschen Modell wegen des Pauli-Verbots zugleich eine vollständige gegenseitige Absättigung der Spins der darin enthaltenen Elektronen zur Folge haben würde. Umpolbare Spins könnten nur in dem Maße entstehen, wie Elektronen aus dem besetzten Band, unter Überwindung

¹⁾ G. Tunell, E. Posnjak, ZS. f. Krist. (A) **90**, 120, 1935. — ²⁾ Nach einer frdl. persönlichen Mitteilung.

der Energielücke E in das freie Band übergehen. Entweder müßte also E , und gleichzeitig die Breite des obersten besetzten Energiebandes, so klein sein (Größenordnung einige Hunderstel e-Volt), daß (Fig. 1) bei Zimmertemperatur bereits etwa ein Fünftel Elektron pro Cu^{++} -Ion in das unbesetzte Band übergetreten wäre; dann müßte das CuO bei Zimmertemperatur eine Leitfähigkeit von metallischer Größenordnung besitzen, die praktisch temperaturunabhängig wäre. Oder E wird aus dem tatsächlichen Temperaturgang der Leitfähigkeit berechnet und somit von der Größenordnung von Zehnteln bis Einern von e-Volt angenommen; dann müßten die effektiven Magnetonenzahlen unmeßbar klein sein.

Es führt also für das CuO dieser Rettungsversuch der Wilsonschen Theorie nicht zum Ziele. Die Existenz einer geraden Elektronenzahl in der primitivsten Translationszelle besitzt, wie sich zeigen wird (Abschnitt 10), für die wirkliche Anregungsenergie der Elektronen keine Bedeutung.

Man könnte nunmehr noch versuchen, die gegenüber der Wilsonschen Theorie bestehenden Unstimmigkeiten auf die Mitwirkung von Störstellen zurückzuführen. Ein Paramagnetismus, der etwa ein Fünftel Magneton pro Cu -Ion entspricht, kann jedoch nicht durch Störstellen hervorgerufen werden; es muß sich hier um eine Eigenschaft des Grundgitters handeln und es muß die Tatsache erklärt werden, daß die magnetisch freien Elektronen des Grundgitters nicht zugleich elektrisch frei sind. Dieses Verhalten kann bei den Störstellenkonzentrationen, die man in CuO annehmen darf (kleiner $\approx 10^{-4}$ Störstellen pro Gitterpunkt), nicht auf die Wirkung von Störstellen zurückgeführt werden.

Die, die Vorstellung von Energiebändern im Gitter außeracht lassende, klassisch korpuskulare Betrachtungsweise ergab, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, eine einigermaßen befriedigende Erklärung der Leitfähigkeit des CuO , indem ein Elektronenübergang zwischen den Cu^{++} -Ionen von Wagner¹⁾ angenommen wurde. Andererseits ergab sich aber damit wiederum die Aufgabe, wie Schottky²⁾ 1938 hervorhob, die metallische Leitfähigkeit und den verschwindenden Paramagnetismus des CuS , die anscheinend mit der Wilsonschen Theorie übereinstimmen, in diesem korpuskularen Bilde zu erklären. Es handelt sich also darum, eine Verbindung zwischen der korpuskularen und der wellenmechanischen Betrachtungsweise der elektrischen und magnetischen Eigenschaften dieser Stoffe herzustellen. Hierbei stellt sich heraus, daß die Vernachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen in der Wilsonschen Theorie als Ursache

¹⁾ C. Wagner, H. H. v. Baumbach u. H. Dünwald, ZS. f. phys. Chem. (B) 22, 226, 1933. — ²⁾ W. Schottky, ZS. f. Elektrochem. 45, 33, 1939.

der angeführten Diskrepanz aufzufassen ist. Allgemein liegt also hier das Problem vor, einen einheitlichen Mechanismus der Zustände der Elektronen in Ionenkristallen zu finden, der den empirischen Tatsachen gerecht wird und sowohl korpuskular als auch wellenmechanisch verständlich erscheint.

4. *Natur der Bindung des CuO.* Vor allen näheren Überlegungen über das elektronische Verhalten des CuO ist es natürlich notwendig, über die Art seiner chemischen Bindung mit einiger Sicherheit Bescheid zu wissen. Als wichtigster Hinweis auf Ionenbindung $\text{Cu}^{++}\text{O}^{--}$ sind wohl die magnetischen Eigenschaften zu betrachten, die zeigen, daß schon bei Zimmertemperatur auf jedes Cu-Ion ein Fünftel eines Bohrschen Magnetons fällt, das sich frei in einem angelegten magnetischen Felde einstellen kann. Das schließt unbedingt homöopolare Bindung aus, da in diesem Falle alle Spins sich gegenseitig absättigen müssen; ebenso kommt metallische Bindung nicht in Frage, da man dann nur den geringen Paulischen Paramagnetismus erhalten würde. Die weiteren Widersprüche, die sich aus der letzten Annahme zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Paramagnetismus ergeben würden, wurden schon oben besprochen. Es müssen also jedenfalls für die Elektronen Spinumpolungen leicht möglich sein; das ist nur unter der Annahme der Existenz von Cu^{++} -Ionen denkbar, wo in der *d*-Schale des Cu gerade ein Elektron fehlt, so daß ein Elektron keinen Partner zur Absättigung des Spins hat. Die Möglichkeit des neutralen Cu, das auch eine ungerade Zahl von Elektronen besitzt, ist ja nach obigem bereits ausgeschlossen.

Wegen der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von CuO wurde früher die Annahme gemacht, daß bei hohen Temperaturen Ionenbindung, bei tiefen Temperaturen dagegen metallartige Bindung vorliegt. Zahlreiche magnetochemische Arbeiten von Klemm und Mitarbeitern führten jedoch zu der Vermutung, daß auch in gut ausgebildeten Ionenkristallen zwischen gleichartigen Ionen Wechselwirkungen auftreten können, die den Paramagnetismus der freien Ionen stark beeinflussen. Auf die Art dieser Wechselwirkungen wird im II. Teil noch näher eingegangen¹⁾.

Die Dielektrizitätskonstante des CuO wurde [von Knapp²⁾ bei $\lambda \sim 10^5$ cm zu 20 bis 26 gefunden, also ein hoher Wert, der überdies in einem Gebiet von 10^3 bis 10^6 Hertz frequenzunabhängig ist. Im sichtbaren

¹⁾ Von H. Haraldsen und W. Klemm wurden bereits Atombindungen ähnlich denen bei Ferromagnetismus, jedoch mit antiparallelen Spin, angenommen (ZS. f. anorgan. u. allg. Chem. **220**, 190, 1934). — ²⁾ H. Knapp, Messungen im Zentrallabor von Siemens & Halske, 1938, im Z. Lab. 19.

Frequenzgebiet wurde ein (nach violett ansteigender) Brechungsindex $\approx 2,6$ festgestellt, der einer Dielektrizitätskonstante $\approx 6,8$ entspricht¹⁾. Man wird also den im Langwelligen gemessenen hohen Wert der Dielektrizitätskonstante auf Ionenverschiebung zurückführen müssen; der beobachtete Betrag der Dielektrizitätskonstante in diesem Gebiet ist nur verständlich, wenn sämtliche Teilchen des Gitters ausgesprochenen Ionencharakter besitzen und überdies verhältnismäßig leicht verschiebbar sind.

Schließlich läßt auch noch der relativ niedrige Schmelzpunkt bei 1200 bis 1300° C (nur wenig höher als der von Cu_2O , dessen Ionenbindung sichergestellt ist), schließen, daß festere Bindungen, wie etwa eine allseitige homöopolare Gitterbindung, ausgeschlossen sind.

Die Annahme von Cu^+O^- ist außer wegen der magnetischen Eigenschaften schon deshalb nicht möglich, weil Sauerstoff einwertig nicht vorkommt, was z. B. das Fehlen einer Verbindung AgO zeigt. Es gibt Fälle, wo Sauerstoff ein $(\text{O}_2)^{--}$ -Radikal bildet; eine Struktur, die der Formel $2\text{Cu}^+(\text{O}_2)^{--}$ entspricht, ist jedoch durch die röntgenographische Strukturbestimmung ausgeschlossen, ebenso übrigens auch jede andere Art von molekularer Bindung.

II. Theorie des magnetischen Verhaltens der Cuprerverbindungen.

5. Anwendung des Curie-Weißschen Gesetzes auf die Cuprerverbindungen.

Die Temperaturkurve der effektiven Magnetonenzahl zeigt wegen des Verschwindens des magnetischen Moments bei tiefen Temperaturen, daß sich im tiefsten Term des Kristalls als Ganzes die Spins aller Elektronen absättigen müssen. Um nun die Energie des ganzen Kristalls als Funktion des Gesamtspinnmoments zu erhalten, ist es notwendig, das Mehrelektronenproblem zu behandeln, da die Stellung der Spins der Elektronen zueinander gerade durch ihre Wechselwirkung bestimmt wird. Heisenberg zeigte in seiner wellenmechanischen Theorie des Ferromagnetismus, daß bei Berücksichtigung der Coulombschen Abstoßung der Elektronen außer dem entsprechenden wellenmechanischen Glied der Coulomb-Energie auch noch die sogenannte Austauschenergie auftritt und daß diese die Stellung der Spins zueinander bestimmt. Im Falle eines positiven Austauschintegrals sind die Spins im niedrigsten Energieterm parallel, bei negativem Austauschintegral dagegen antiparallel zueinander gestellt. Man hat daher im Falle des CuO einen negativen Wert des Austauschintegrals zwischen zwei Elektronen, die sich bei benachbarten Cu -Ionen befinden, anzu-

¹⁾ Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen.

nehmen¹⁾. Dabei ist immer nur das oberste Elektron des Cu^{++} -Ions, dem wegen der unvollkommenen Besetzung der d -Schale sein Partner zur Spinabsättigung fehlt, gemeint.

Van Vleck²⁾ gibt eine Formel für die Suszeptibilität paramagnetischer Stoffe unter der Annahme eines negativen Austauschintegrals an:

$$\chi = \frac{c}{T + A}. \quad (2)$$

Dabei ist A eine positive Größe und dem absoluten Wert des Austauschintegrals proportional. Er gewinnt diesen Ausdruck, indem er einfach in die Formel für die Suszeptibilität ferromagnetischer Körper aus der Heisenbergschen Rechnung einen negativen Wert für das Austauschintegral einsetzt (Curietemperatur $T_c \sim A < 0$).

Nach (2) müßte χ mit wachsender Temperatur dauernd absinken (Fig. 4); das trifft nach Fig. 1 für CuSO_4 und CuCl_2 in dem von Klemm untersuchten Temperaturgebiet in der Tat zu; für CuBr_2 gilt es nur noch für

höhere Temperaturen und für CuO in dem untersuchten Temperaturgebiet überhaupt nicht, die Suszeptibilität sinkt vielmehr mit *abnehmender* Temperatur dauernd ab und geht anscheinend für tiefe Temperaturen gegen 0. Zur Deutung dieses Verhaltens ist also die Beziehung (2) nicht geeignet, und es ist deshalb notwendig, die Bedingungen ihrer Gültigkeit näher zu untersuchen.

Bei der Ableitung dieser Formel für die Suszeptibilität von Körpern mit $A < 0$ wird so vorgegangen, daß man dieselben Energieterme, die für Ferromagnetismus gelten, auch hier verwendet. Diese wurden in erster Näherung durch Summierung der Energien von Zuständen mit einem einzigen antiparallelen Spin, während alle anderen parallel zu einem äußeren Magnetfeld stehen, berechnet. Das kann im Falle des Antiferromagnetismus, wo viele Spins antiparallel stehen, nicht mehr als gute Näherung angesehen werden. Die Berechnung der Energie für Zustände mit mehreren zum äußeren Magnetfeld antiparallel stehenden Spins, die sich gegenseitig beeinflussen, bereitet aber erhebliche Schwierigkeiten, so daß man auf einem

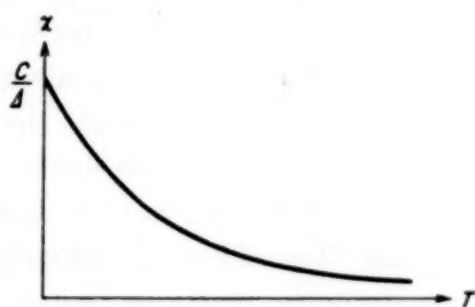


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität nach der Curie-Weißschen Formel für negatives T_c .

¹⁾ Vgl. hierzu auch S. 390. — ²⁾ Van Vleck, The Theorie of electric and magnetic susceptibilities. Oxford, 1932.

einfacheren Wege an die antiferromagnetischen Zustände herantreten muß, und zwar durch Betrachtung der Wechselwirkungsenergie eines einzelnen Elektrons mit seinen Nachbarn.

6. *Spinordnung antiferromagnetischer Kristalle im Grundzustand.* Die folgende Überlegung schließt an eine von Fröhlich¹⁾ gegebene anschauliche Herleitung der Formeln für den Ferromagnetismus an. Fröhlich berücksichtigt nur die Wechselwirkung eines Spins mit seinen benachbarten Spins und berechnet damit die Energieterme verschieden starker Magnetisierung. Stehen N_+ Spins parallel und N_- Spins antiparallel zu einem äußeren Magnetfeld, so wird von Fröhlich angenommen, daß von den Z Nachbarn eines Spins gerade auch ZN_+/N parallel und ZN_-/N antiparallel zu einem äußeren Felde stehen. Aus den Wechselwirkungsenergien der einzelnen Elektronen mit ihren Nachbarn, die durch das Austauschintegral gegeben sind, wird die magnetische Energie des ganzen Kristalls, die vom resultierenden Spinnmoment abhängt, berechnet. Damit erhält man tatsächlich die Heisenbergschen Formeln; das ist deshalb verständlich, da auch Heisenberg in seiner Mehrelektronenrechnung Vernachlässigungen macht, die darauf hinauskommen, daß nur immer die Wechselwirkung nächster Nachbarn berücksichtigt wird. Auch mit diesen Vorstellungen von Fröhlich gelangt man bei negativem Austauschintegral zu Formel (2). Die Verallgemeinerung dieser Ableitung auf Antiferromagnetismus verliert aber bei geringem magnetischen Gesamtmoment seine Berechtigung, da der antiferromagnetische Grundzustand durch das Modell, das Fröhlich benutzt, nicht richtig dargestellt wird. Nach diesem Modell müßte man annehmen, daß bei gleicher Zahl der Spins beider Richtungen ($N_+ = N_-$) die Hälfte der Umgebung eines bestimmten Spins parallel und die andere Hälfte antiparallel zu einem äußeren Feld H und damit auch zu dem betrachteten Spin stehen. Das trifft nur bei hohen Temperaturen zu, da in diesem Falle die Links- und Rechtsspins rein statistisch über das Gitter verteilt sind; bei hohen Temperaturen besteht also das Gesetz (2) zu Recht. Die richtige Ordnung im Grundzustand ist aber, wie gleich gezeigt werden soll, jene, in der die ganze nächste Umgebung spinantiparallel zu der herausgegriffenen Stelle steht. Der Beweis für diese Behauptung soll zunächst für ein kubisches Gitter geführt werden. In diesem bilden die Spins ein räumliches Schachbrett. In Fig. 5 und 6 sind Würfebenen aus diesem Gitter dargestellt. Fig. 5a verdeutlicht die Spineinstellung, die dem hier behaupteten Grundzustand entsprechen würde. Fig. 6a zeigt ein Beispiel einer Spineinstellung, bei dem die Fröhlichsche Annahme erfüllt wäre. In den Fig. 5b und 6b

¹⁾ H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle. (Springer 1936.)

ist nochmals besonders die Spinordnung eines hervorgehobenen Spins mit seinen vier nächsten Nachbarn herausgezeichnet. In beiden Figuren ist die Bedingung $N_+ = N_-$ erfüllt.

In Fig. 5 sind die nächsten Nachbarn jedes Spins antiparallel gestellt. Die zweitnächsten Nachbarn sind zwar parallel, aber so weit entfernt, daß

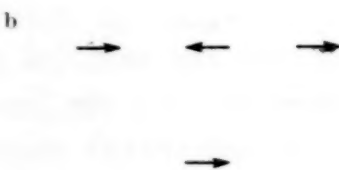
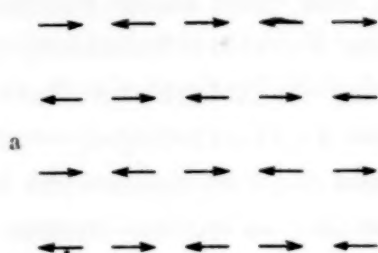


Fig. 5.

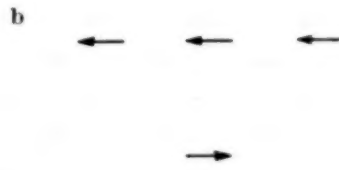
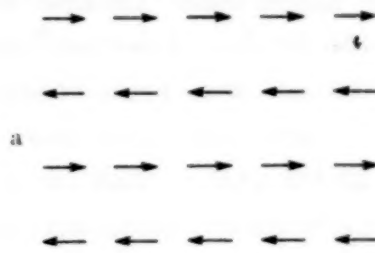


Fig. 6.

Fig. 5. Spinordnung antiferromagnetischer Stoffe im Grundzustand (Flächenmodell); nur antiparallele Nachbarn.

Fig. 6. Antiferromagnetische Spinordnung mit gleichviel parallelen und antiparallelen Nachbarn.

man deren Wechselwirkung vernachlässigen kann. In Fig. 6 sind von den nächsten Nachbarn jedes Spins ebensoviel parallel wie antiparallel.

Auf den Raum überträgt sich Fig. 5 durch geeignetes Aneinanderfügen der Würfflächen; die parallelen Spins liegen dann auf den Flächendiagonalen (Fig. 7). Die Anordnung Fig. 6 läßt sich auf verschiedene Arten auf den Raum erweitern.

Bei CuO bilden die Cu-Ionen kein kubisches, sondern ein stark deformiertes flächenzentriertes Gitter. Die O-Ionen schalten sich zwischen die (0, 0, 1) Ebenen des Cu-Ionen-Gitters ein, so daß Austauschwechselwirkung nur zwischen den Kupferionen derselben (0, 0, 1) Ebene möglich ist. Es reicht daher

hier aus, nur Überlegungen über die flächenhafte Anordnung der Spins anzustellen; diese ergeben sich einfach durch Übertragung der Verhältnisse der Fig. 5 auf die Anordnung der Ionen im CuO-Gitter (Fig. 8). Die vier nächsten Nachbarn eines herausgegriffenen Spins bilden ein Recht-

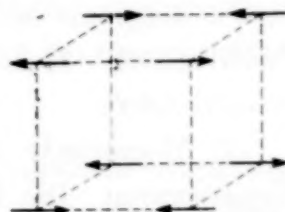


Fig. 7. Räumliche Spinanordnung mit nur antiparallelen Nachbarn.

eck, sind aber alle gleich weit von dem zentralen Spin entfernt, so daß sie alle denselben Wechselwirkungsenergiebeitrag liefern. Die zweitnächsten Nachbarn hingegen sind auch hier alle so weit entfernt, daß deren Wechselwirkung mit dem betrachteten herausgegriffenen Spin vernachlässigt werden kann.

Die magnetische Energie des Kristalls wird nun durch Summation der Wechselwirkungsenergien immer je zweier Nachbarn berechnet. Zwei solche Atome bzw. Ionen werden so wie das H_2 -Molekül bei Heitler-London betrachtet. Hat man ein negatives Austauschintegral $-A$ der beiden Elektronen, so sind im tiefsten Zustand jedes Spinpaares die Elektronen antiparallel zueinander, stehen sie parallel, so hat das System eine um $2A$ größere Energie. Legt man den Nullpunkt der Energie eines Spinpaares in die Mitte zwischen diesen beiden Termen, so erhält man für die

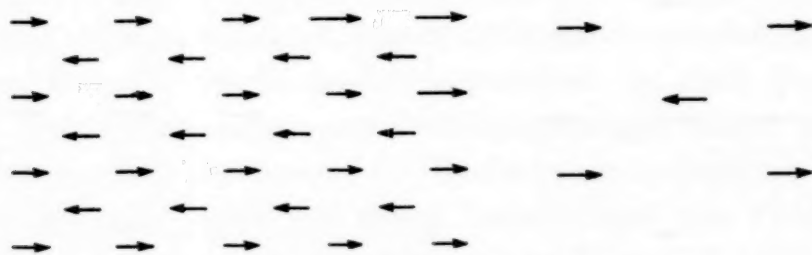


Fig. 8. Spinanordnung bei CuO .

Energie eines Grundzustands nach Fig. 5 $-AZN/2$ (N = Gesamtzahl der Gitterpunkte, Z = Zahl der nächsten Nachbarn); da nämlich jedes einzelne Elektron von Z antiparallelen Nachbarn umgeben ist, liefert es den Beitrag $-AZ$ zur Energie, N Elektronen ergeben also den Beitrag $-AZN$. Dabei wurde aber jede Wechselwirkung doppelt gezählt, so daß man durch zwei dividieren muß. Aus Fig. 6 erhielte man als Grundzustandsenergie Null, das ist höher als in Fig. 5, so daß damit nachgewiesen ist, daß nicht das Fröhlichsche Modell, sondern das Modell Fig. 5 zum richtigen Grundzustand führt.

7. Magnetische Suszeptibilität antiferromagnetischer Stoffe bei tiefen Temperaturen. Die Zustände geringen magnetischen Moments kann man als geringe Fehlordnung des Grundzustands auffassen, da $N_+ - N_-$ nur klein ist und daher nur wenige Spins umgepolt sind. Man kann also annehmen, daß die Umgebung eines umgepolten Spins unverändert bleibt oder gleichbedeutend damit, daß man die Wechselwirkungsenergie der Fehlstellen vernachlässigt.

Im folgenden wird nun die bisher nur auf den Grundzustand angewandte atomare Betrachtungsweise der Stellung der Spins zueinander

auch für falsch geordnete Spins weiterverfolgt und auf diese Weise der Energieterm einer Spinfeldordnungsstelle berechnet. Eigentlich müßte man hierbei berücksichtigen, daß der betrachtete umgepolte Spin analog wie bei Ferromagnetismus durch den ganzen Kristall hindurchwandern kann, wodurch bereits der zu einem fehlgeordneten Spin gehörige Fehlordnungszustand zu einem Band mit N Termen aufspalten würde. Da jedoch der Grundzustand selber ein scharf definierter Zustand bleibt, beeinflußt die Bandaufspaltung der Zustände mit umgepolten Spins nur die Größe der Entfernung zwischen Grundterm und den Fehlordnungstermen, und man kann zeigen, daß diese Bandaufspaltung nicht dazu führt, daß die Fehlordnungszustände direkt an den Grundzustand anschließen, wie das bei den Ferromagneticis notwendig aus der Theorie folgt. Bei den letzteren nämlich kann im Grundzustand (alle Spins parallel) das resultierende Gesamtspinmoment auf $2N + 1$ Arten ganzzahlig auf die Richtung eines äußeren Magnetfeldes projiziert werden, so daß der Grundzustand aller möglichen Spinmomentwerte in der Richtung des äußeren Magnetfeldes fähig ist. Man hat also eine große Vielfachheit von Termen im Grundzustand, die alle verschiedenen großem Spinmoment in Feldrichtung entsprechen. Gerade diese Terme des Grundzustandes mit geringerem magnetischen Moment sind aber auch dem Band der fehlgeordneten ferromagnetischen Zustände zuzuordnen, so daß man einen stetigen Anschluß der Bänder der Fehlordnungszustände an den Grundzustand fordern muß. Bekanntlich erhält man dadurch für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung einen $1 - (T/T_c)^{3/2}$ proportionalen Ausdruck. Bei Antiferromagnetismus dagegen ist der Grundzustand einfach, da das Gesamtspinmoment Null nur auf eine einzige Weise auf die Richtung des äußeren Magnetfeldes projiziert werden kann. Deshalb wird man berechtigt sein, anzunehmen, daß bei Antiferromagnetismus die Energiebänder der Zustände mit umgepolten Spins durch eine endliche Energielücke vom Grundzustand getrennt sind.

Weiterhin wird überdies noch die vereinfachende Annahme eingeführt, daß die Bandaufspaltung des einer Spinumpolung zugeordneten Fehlordnungszustandes klein ist gegen die Energielücke gegenüber dem Grundzustand. Man kann dann den Zustand mit einer Spinfeldordnungsstelle mit hinreichender Näherung als scharf betrachten und die atomare Betrachtungsweise anwenden. Man erhält dann folgendes Bild (Fig. 9).

Die Umgebung der (umgepolten) Fehlstelle wird also spinparallel zu ihr sein, da sie im Grundzustand antiparallel war (Fig. 9).

Eine Fehlstelle erhöht die Energie des Gitters um $2AZ$, da sich die Wechselwirkungsenergie mit einem Nachbarn gegenüber dem antiparallelen Grundzustand durch Parallelstellung um $2A$ erhöht. Thermisch werden nun immer gleich viel Fehlstellen der einen und der anderen Spinrichtung erzeugt; liegt aber ein äußeres Magnetfeld an dem Kristall, so wird die Richtung parallel zum Felde bevorzugt, da sie energetisch günstiger ist. Es sei nun N_1 die Zahl der Fehlstellen, an denen ein im Grundzustand zum äußeren Felde antiparalleler Spin sich unter der gemeinsamen Wirkung der thermischen Anregung und des äußeren Feldes parallel eingestellt hat und N_2 die Zahl jener Fehlstellen, an denen sich die umgekehrte Umpolung vollzogen hat. Jede Umpolung der Art 1 erhöht die Zahl der in Feldrichtung resultierenden Spins um 2, da ein im Grundzustand zum Felde antiparalleler Spin verschwunden und überdies ein zum Felde paralleler Spin neu auf-

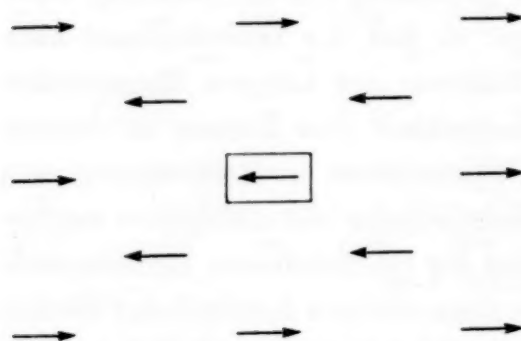


Fig. 9. Einzelner fehlgeordneter Spin.

getaucht ist. Aus analogen Gründen vermindert jede Fehlstelle der Art 2 das resultierende Moment um zwei Bohrsche Magnetonen. Bei gegebenen Zahlen N_1, N_2 wird daher die Zahl der überzählig in Feldrichtung stehenden Spins

$$M = 2(N_1 - N_2).$$

Jede der beiden Arten der Fehlstellen erhöht die Energie des Kristalls um $2AZ$ gegenüber dem Grundzustand, alle zusammen erhöhen daher die Energie um $2AZ(N_1 + N_2)$. Die M in Feldrichtung resultierenden Spins vermindern in Anwesenheit eines äußeren Feldes H die Gesamtenergie um μHM , daher wird die Gesamtenergie abgesehen von der hier unwesentlichen Grundzustandsenergie

$$\begin{aligned} E(N_1, N_2) &= 2AZ(N_1 + N_2) - \mu H 2(N_1 - N_2) \\ &= 2N_1(AZ - \mu H) + 2N_2(AZ + \mu H). \end{aligned} \quad (3)$$

Der Voraussetzung entsprechend gilt (3) nur für tiefe Temperaturen, da ja nur wenige Fehlstellen existieren sollen. In diesem Geltungsbereich soll nunmehr die magnetische Suszeptibilität χ in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden. Das statistische Gewicht eines Zustandes mit N_1 feldparallelen und N_2 feldantiparallelen Fehlstellen ist gleich der Anzahl der Möglichkeiten, zwei Sorten von Elementen auf N Plätze zu verteilen. N_1 allein auf N Plätze zu verteilen, ist auf $\binom{N}{N_1}$ Arten möglich:

für jede bestimmte Verteilung der ersten Sorte ist die Verteilung der zweiten Sorte auf die verbleibenden $N - N_1$ freien Plätze auf $\binom{N - N_1}{N_2}$ Arten möglich, daher ist das statistische Gewicht zusammen

$$\binom{N}{N_1} \cdot \binom{N - N_1}{N_2} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1 - N_2)!}$$

Das Boltzmann-Gesetz ergibt somit für die Wahrscheinlichkeit W eines Zustandes nach (3)

$$W = \frac{N!}{N_1! (N - N_1 - N_2)!} \cdot e^{-\frac{2N_1(AZ - \mu H) + 2N_2(AZ + \mu H)}{kT}} \quad (4)$$

Es sind nun die mittleren Werte von N_1 und N_2 bei der Temperatur T und einem äußeren Feld H festzustellen, um die Anzahl der resultierenden Spins kenzulernen; statt dessen aber kann man wegen der großen Anzahl von Zuständen die Werte von N_1 und N_2 mit maximaler Wahrscheinlichkeit bestimmen. Wendet man noch für die Logarithmen der Fakultäten die Stirlingsche Formel an, so ergibt sich durch Nullsetzen der partiellen Differentialquotienten von $\ln W$ nach N_1 und N_2

$$\frac{N_1}{N - N_1 - N_2} = e^{-2 \frac{AZ - \mu H}{kT}},$$

$$\frac{N_2}{N - N_1 - N_2} = e^{-2 \frac{AZ + \mu H}{kT}}.$$

Die voraussetzungsgemäß kleinen Zahlen der Fehlstellen N_1 und N_2 kann man gegen die Gesamtzahl N der Gitterpunkte vernachlässigen, dann erhält man für den wahrscheinlichsten und damit auch den mittleren Wert von M

$$M = 2(N_1 - N_2) = 2N e^{-\frac{2AZ}{kT}} \left(e^{\frac{2\mu H}{kT}} - e^{-\frac{2\mu H}{kT}} \right) = 4N e^{-\frac{2AZ}{kT}} \sin 2 \frac{\mu H}{kT}.$$

Die Suszeptibilität ergibt sich daraus zu

$$\chi = \mu \frac{dM}{dH} = \frac{8N\mu^2}{kT} e^{-\frac{2AZ}{kT}} \cos 2 \frac{\mu H}{kT}. \quad (5)$$

Vor der Diskussion dieser Formel ist nochmals darauf hinzuweisen, daß bei dieser Ableitung die Fehlstellen des antiferromagnetischen Grundzustandes so wenig zahlreich angenommen wurden, daß sie nicht benachbart auftreten. In Wirklichkeit werden sich aber gerade die Nachbarn einer Fehlstelle leichter umpolen können, da sie nur mehr gegen $Z - 1$ antiparallele Spins die Austauschenergie überwinden müssen, aber aus der

Wechselwirkung mit der bereits umgepolten Fehlstelle durch Antiparallelstellen Energie gewinnen. Die Berücksichtigung des Auftretens derartiger Fehlstellenkomplexe¹⁾ würde, wie aus (5) ersichtlich ist, wegen des Faktors $e^{-\frac{2AZ}{kT}}$ im Sinne einer Erhöhung der Suszeptibilität wirken.

Eine andere Vernachlässigung, die noch erörtert werden soll, besteht darin, daß bei der Ableitung von der Wechselwirkung des Spinn Moments mit dem Bahnmoment des Elektrons abgesehen wurde. Die durch den Kristall-Stärkeffekt energetisch aufgespaltenen Bahnmomentvektoren sind in durch die Kristallachsen bevorzugten Richtungen eingefroren; dadurch aber wiederum ergeben sich auch für die Spinvektoren, wenn man deren Wechselwirkung mit dem Bahnmoment berücksichtigt, energetisch tiefste und damit ausgezeichnete Richtungen. Liegt ein äußeres Feld in einer beliebigen Richtung am Kristall, so stellen sich die Spins in eine Gleichgewichtslage zwischen der Wirkung des äußeren Feldes und der des Bahnmoments ein. Die hier abgeleitete Formel gilt daher (von den anderen Vernachlässigungen abgesehen) zunächst nur, wenn die Richtung des äußeren Magnetfeldes mit der ohne äußeres Feld bestehenden, durch die Wechselwirkung mit dem Bahnmoment energetisch günstigen Richtung der Spins zusammenfällt.

Aus der Feinstruktur der Spektrallinien läßt sich die Größe der Wechselwirkungsenergie Spin-Bahn in der Größenordnung von 10^{-16} erg abschätzen. Die magnetische Energie des äußeren Feldes ist, wenn ein Spin pro Cu-Ion wirksam ist, $\mu H \approx 10^{-20} H$ erg. Wäre die gemeinsame Drehung aller Spins gegen die kristallographische Vorzugsrichtung unter der Wirkung eines quer zu dieser Richtung angreifenden Feldes möglich, so würden diese Drehungen, wie bei den gemeinsamen Drehprozessen der Spins in den Ferromagnetica, bei $\mu H \approx 10^{-16}$ erg, also bei 10^4 O, stattfinden. Bei den Antiferromagnetica im Grundzustand ist jedoch die resultierende Drehwirkung eines senkrecht zur spontanen Spineinstellung stehenden äußeren Feldes auf die Gesamtheit der Spins exakt gleich Null. Wenn hier ein Herausdrehen der Spins aus der Vorzugsrichtung stattfindet, müssen sich alle Spins *gegeneinander* drehen, also z. B. müssen sich die positiven Pole aller Spinnmomente etwas in die Feldrichtung eindrehen (Fig. 10). Das hat zur Folge, daß bei etwaigen Drehprozessen nicht nur gegen die Kristall-

¹⁾ Vgl. dazu bei atomaren Fehlern in Kristallen: W. L. Bragg u. J. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 699 1934; H. A. Bethe, ebenda (A) **155**, 552, 1935; R. Peierls, ebenda (A) **154**, 207, 1936.

orientierungsenergie, sondern vor allem gegen die Austauschenergie der Spins Arbeit zu leisten wäre, und da die Austauschenergie pro Spin von der Größenordnung kT_c ($T_c = \frac{2AZ}{k}$ = antiferromagnetische Curietemperatur, vgl. Abschnitt 8) ist, kann für alle antiferromagnetischen Stoffe, für die $T_c \gtrsim 10^0$ K, kT_c also $\gtrsim 10^{-15}$ erg ist, bei den erreichbaren Feldstärken von einer solchen Verdrehung noch gar keine Rede sein¹⁾. Auch gemeinsame gleiche Drehungen aller Spins eines Bereiches von der Größenordnung der Weißschen Bezirke aus den kristallographisch bevorzugten Richtungen, bei denen die Spins zueinander parallel bleiben, können ausgeschlossen



Fig. 10. Verdrehung geordneter Spins in antiferromagnetischen Stoffen mit kristallischer Vorzugsrichtung beim Anlegen eines Querfeldes.

werden, da auch dazu die Feldenergie zu gering ist und von der thermischen Energie nur kT auf den Freiheitsgrad der Drehung des gesamten Spinsystems entfällt.

Man darf also für alle diese antiferromagnetischen Substanzen annehmen, daß magnetische Drehprozesse praktisch nicht in Frage kommen; die senkrechte Feldkomponente bleibt überhaupt wirkungslos, und es ist nur der Einfluß der in Spinrichtung wirkenden Komponente zu berücksichtigen²⁾.

Bei CuO kann man annehmen, daß wegen der ebenen Anordnung der in Betracht kommenden Cu-Ionen sowie der erheblichen Ungleichheit der Seiten des elementaren Rechtecks (Fig. 8b) die Spins alle in derselben Richtung parallel und antiparallel gebunden sind. In polykristallinem Material sind nun alle Spinvorzugsrichtungen der antiferromagnetischen Elementarbereiche gleichmäßig vorhanden. Mittelt man über alle möglichen Stellungen zwischen äußerem Feld und Vorzugsrichtung und bedenkt, daß bis zu den tiefsten Temperaturen $\mu H \ll kT$, so erhält man

$$\chi = \frac{4N\mu^2}{kT} e^{-\frac{2AZ}{kT}}. \quad (6)$$

¹⁾ Die interessante Frage, ob z. B. bei CuSO_4 , das offenbar einen Curiepunkt $< 10^0$ K besitzt, derartige adiabatische Suszeptibilitäten bei $T \sim 0^0$ K eine Rolle spielen, kann hier noch nicht erörtert werden. — ²⁾ Die obigen Überlegungen verdanke ich einer Diskussion mit Herrn Prof. W. Schottky. Vgl. auch W. Schottky, Phys. ZS. **23**, 448, 1922.

8. *Diskussion und Anwendung der Formel für die Suszeptibilität.* Bei der vorstehenden Berechnung sind also die Drehprozesse der Spins vernachlässigt; die hierfür notwendige Bedingung $\mu H \ll AZ$ ist bei dem vorliegenden Beobachtungsmaterial weitgehend erfüllt. Ferner kann, wie bemerkt, $\mu H \ll kT$ angenommen werden. Dann wird bei allen Temperaturen die Suszeptibilität χ von der Feldstärke unabhängig [Formel (6)]. Da im folgenden der Gesamtverlauf des Temperaturganges der Suszeptibilität diskutiert werden soll, ist es zweckmäßig, auch Formel (2) auf eine Form zu bringen, die die numerische Bedeutung der auftretenden Konstanten erkennen läßt. Wie schon früher erwähnt, schließen die gegebenen Überlegungen über die Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen an eine vereinfachte Ableitung des Curie-Weißschen Gesetzes von Fröhlich an. Die für $2AZ \ll kT$ zu gewinnende Formel der Suszeptibilität für hohe Temperaturen lautet dann:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{k} \frac{1}{T + \frac{2AZ}{k}} \quad ^1) \quad (7)$$

Mit den Formeln (6) und (7) sind nun für die nichtmetallischen Ionenverbindungen mit $\mu \neq 0$ und negativem Austauschintegral die theoretischen Grenzesetze für den Gang der paramagnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur für sehr hohe Temperaturen ($kT \gg 2AZ$) und sehr tiefe Temperaturen ($kT \ll 2AZ$) als gegeben zu betrachten. Dabei ist noch zu beachten, daß in Formel (6) der Faktor der Mittelbildung über alle Richtungen des Feldes zur ausgezeichneten Spinrichtung eingeht. Dieser ist nun für verschiedene Gittertypen je nach der Lage der bevorzugten Spinrichtung verschieden groß, doch sicherlich ist der in (6) eingehende Mittelungsfaktor der kleinstmögliche, da nur eine einzige solche bevorzugte Spinrichtung angenommen wurde, was für die Mittelbildung der ungünstigste anisotrope Fall ist, während im allgemeinen mehrere solcher Richtungen vorhanden sein werden. Allerdings ist Formel (7) dagegen unter der Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung abgeleitet, so daß sie nur bis auf einen Faktor < 1 gilt, der den mittleren Winkel zwischen Spin- und Feldrichtung berücksichtigt. In beiden Grenzesetzen tritt die Größe $2AZ/k$ als Parameter auf. Diese Größe hat die Dimension einer Temperatur

¹⁾ Bei Fröhlich heißt es $\frac{N\mu^2}{k} \frac{1}{T + \frac{2A}{k}}$, doch scheint da ein Fehler in der Abzählung der Wechselwirkungen vorzuliegen.

und kann in Analogie zu den ferromagnetischen Begriffen als Curietemperatur T_c der Antiferromagnetica bezeichnet werden.

$$T_c = \frac{2AZ}{k}.$$

Denn, wie bei den ferromagnetischen Substanzen, herrscht auch bei den antiferromagnetischen für $T \ll T_c$ weitgehende Ordnung in der Spineinstellung, für $T \gg T_c$ dagegen völlige Unordnung. Über das Verhalten der antiferromagnetischen Substanzen bei der Temperatur T_c selbst wird sich erst dann etwas Genaueres sagen lassen, wenn außer den Grenzesetzen auch die — wesentlich komplizierteren — Gesetze im Übergangsgebiet bekannt sind.

Qualitativ erkennt man aber bereits aus den Formeln (6) und (7) folgendes: Für $T = 0$ und $T = \infty$ hat χ den Wert Null. Von $T = 0$ steigt χ , zunächst nach dem Grenzesetz (6), mit der Temperatur in derselben Weise an wie alle Größen, die von der Überwindung einer endlichen Aktivierungsenergie abhängen, nämlich in einer mit der Steigung Null beginnenden und dann rasch zunehmend steiler werdenden Kurve. Andererseits steigt, von hohen Temperaturen kommend, χ mit abnehmender Temperatur wie $\frac{1}{T + T_c}$, also in einer auf der T -Achse um T_c nach links verschobenen Hyperbel an (Fig. 11a, gestrichelte Kurve). Durch Zusammensetzen der beiden Kurvenstücke bis zu ihrem Schnittpunkt erhält man eine erste Annäherung für das wirkliche Verhalten. Die wahre Kurve wird Abweichungen von dieser Annäherungskurve in der Art zeigen, daß bei Annäherung an den Schnittpunkt von der Hochtemperaturseite aus die Suszeptibilität wegen der noch vorhandenen antiparallelen Ordnungstendenz kleiner als nach dem Grenzesetz (7), im Gebiet der Formel (6) dagegen, wegen der sich selbst steigernden Wirkung (leichtere Umpolbarkeit der Nachbarschaft einer Fehlstelle, vgl. S. 383 ff) einer beginnenden Unordnung größer als nach (6) sein wird. Man erhält so qualitativ die Darstellung der Fig. 11a (ausgezogene Kurve). Je kleiner die Curietemperatur ist, um so steiler erfolgt nach (6) der Anstieg mit der Temperatur vom Nullpunkt aus und bei um so niedrigeren Temperaturen wird bereits der Geltungsbereich von (7) beginnen, da schon mit geringeren thermischen Energien wegen des kleineren Austauschintegrals die antiferromagnetische Ordnung aufgelöst wird. Den Unterschied im Verlauf der Suszeptibilität bei großer (a) und kleiner (b) Curietemperatur zeigt Fig. 11a und 11b.

Aus den Kurven ist auch ersichtlich, daß die Höhe des Maximums der Suszeptibilität von der Curietemperatur abhängig ist, da bei großem T_c die Tieftemperaturkurve nur flach ansteigt, die Hochtemperaturkurve dagegen weit nach links rückt, so daß der Schnittpunkt der beiden sehr tief liegt. Analoges gilt für kleine Curietemperaturen, bei denen der Schnittpunkt wiederum sehr hoch liegt, die Suszeptibilität also sehr große Werte annimmt.

Vor der Diskussion der experimentellen Ergebnisse sei noch darauf hingewiesen, daß eine durch das Produkt $\chi \cdot T$ bestimmte Größe, die als effektive Magnetonenzahl ($\mu_{eff} = 2,84 \cdot \sqrt{\chi_{Mol} \cdot T}$) bezeichnet wird, für die

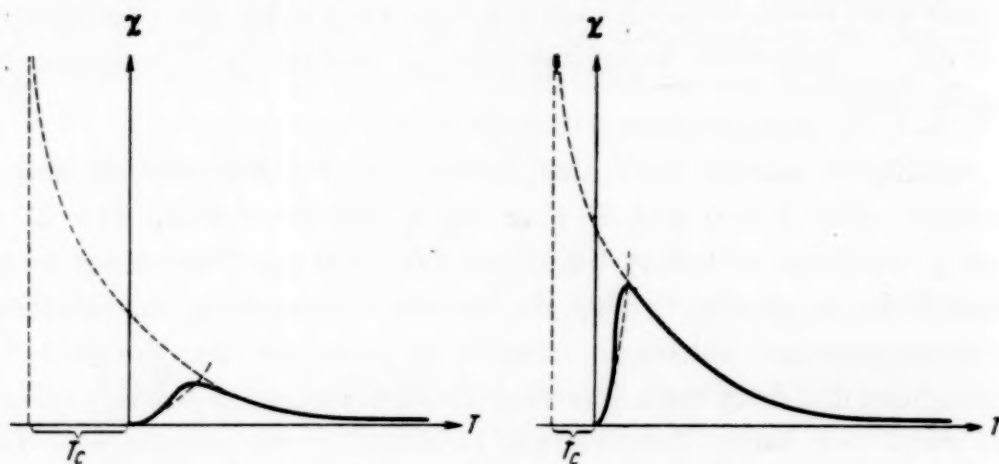


Fig. 11a.

Fig. 11b.

Fig. 11. a) $\chi(T)$ -Kurve bei großem negativen Austauschintegral.

b) $\chi(T)$ -Kurve bei kleinem negativen Austauschintegral.

Diskussion des magnetischen Verhaltens der hier betrachteten Substanzen eine sehr anschauliche Bedeutung besitzt. Wie die Formeln (6) und (7) zeigen, kann μ_{eff} als Maß für die freie Einstellbarkeit der Spins in einem Magnetfeld aufgefaßt werden; bei tieferen Temperaturen gibt μ_{eff} die Zahl der magnetisch freien Spins pro Ion an und geht bei hohen Temperaturen gegen das Spinnmoment des freien Ions.

Im Vergleich mit den experimentellen $\chi(T)$ -Bestimmungen findet so der beobachtete Temperaturgang der Suszeptibilität des CuO und des CuBr₂ (Fig. 2) seine Erklärung. Insbesondere erkennt man bei CuBr₂ außer dem Anstieg bei kleinen T den Abfall von χ bei höheren Temperaturen nach Formel (7). Die Messungen an den beiden Substanzen liegen aber gerade in dem Temperaturgebiet des Übergangs des Geltungsbereichs der beiden Gesetze, so daß man keine genaue Aussage über die Größe der Konstanten machen kann. Immerhin zeigt sich aber, daß CuO die höhere Curietemperatur besitzen muß, da das Maximum seiner Suszeptibilität bei größeren Temperaturen als bei CuBr₂ liegt.

Bis zu sehr tiefen Temperaturen liegen Suszeptibilitätsuntersuchungen am CuCl_2 vor¹⁾ (Fig. 12). Bei Temperaturen $> 200^\circ \text{K}$ gehorcht die Suszeptibilität gut dem Temperaturgang

$$\chi = \frac{N \mu^2}{k} \frac{1}{T + 93}.$$

Allerdings ist die Formel nur bis auf einen Faktor gültig, da die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt wurde. Wohl aber bleibt das Produkt $\chi(T + 93)$ bei Temperaturen größer als 200°K konstant; daraus bestimmt sich μ zu etwas mehr als ein Bohrsches Magneton. Klemm vermutet deshalb, daß bei hohen Temperaturen das Bahnmoment aus seiner Kristallbindung befreit wird und zum Magnetismus beitragen kann²⁾. Bei 70°K durchläuft die Suszeptibilität ein recht scharfes Maximum, um dann in einer experimentell wohl noch nicht ganz exakt sichergestellten Weise abzusinken. Insbesondere liegen die Tieftemperaturmessungen in ihren Temperaturintervallen zu dicht beieinander, als daß man aus dem Temperaturgang nach Formel (6) die Curietemperatur bestimmen könnte, da eine geringe Streuung dann schon eine große Ungenauigkeit in der Tangentenrichtung der χ -Kurve ausmacht. Mit besserer Annäherung läßt sich T_c wohl aus dem Absolutwert von χ bei den tiefsten Meßtemperaturen bestimmen; man findet:

$$T_c = \frac{2AZ}{k} = T \ln \frac{4N\mu^2}{\chi \cdot T \cdot k} \approx 87^\circ \text{K}.$$

Die Anwendung der Formel (6) ist zwar nicht ganz berechtigt, da bei CuCl_2 nicht feststeht, ob auch hier wie beim CuO nur eine kristallographisch bevorzugte Spinrichtung besteht. Dazu müßte man die Kristallstruktur kennen, die aber anscheinend nicht bekannt ist. Immerhin geht aber dieser

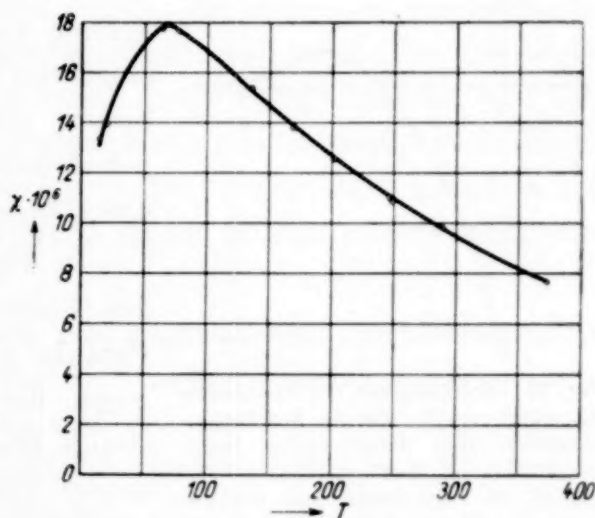


Fig. 12. $\chi(T)$ von CuCl_2 (nach W. J. de Haas und C. J. Gorter).

¹⁾ W. J. de Haas u. C. J. Gorter, Comm. Leiden 215a, 1931. — ²⁾ Es besteht hier noch die Frage, wie bei $T \gg T_c$ das Bahnmoment das Spinnmoment beeinflusst und wieweit freie Einstellungsmöglichkeit des Bahnmoments anzunehmen ist.

unbekannte Faktor nur unter dem Logarithmus ein und wirkt sich daher nicht allzu stark aus. Die Übereinstimmung der Curietemperatur aus der Hoch- und aus der Tieftemperaturformel kann auch als Bestätigung der zur Herleitung von Gleichung (6) gemachten Annahmen gelten.

Bei CuSO_4 ¹⁾ wurde über 14° K noch kein Maximum der Suszeptibilität festgestellt. Die Messungen bei hohen Temperaturen weisen zwar auf einen Curiepunkt von 77,5° K hin, doch scheint hier das Bahnmoment wesentlich beteiligt zu sein, das einen höheren Curiepunkt als der Spin hat. Das kann

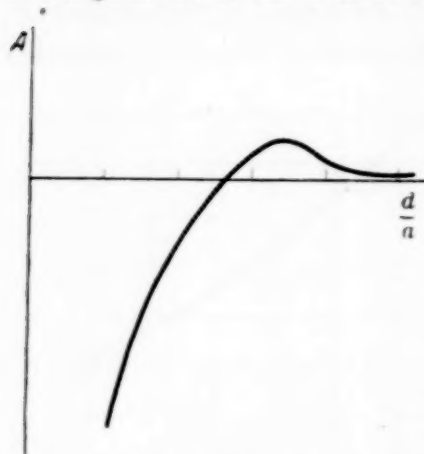


Fig. 13. Abhängigkeit des Austauschintegrals vom Verhältnis des Gitterabstandes zum Schalenradius (nach H. Bethe).

Fig. 13 ist entnommen aus Geiger Scheel: Handb. d. Phys. 24/2, S. 597.

man auch aus dem Verhalten bei tiefen Temperaturen schließen, das auf einen viel tieferen Curiepunkt hinweist, so daß man annehmen kann, daß dann das Bahnmoment bereits eingefroren ist, das Spinnmoment jedoch noch wesentlich frei ist und damit für diesen tieferen Curiepunkt verantwortlich ist.

In Fig. 1 wurde das für die Freiheit des Spins im wesentlichen maßgebende Produkt $\chi_{\text{Mol}} \cdot T$ [vgl. Formel (6) und (7)] gegen die Temperatur aufgetragen. Das stetige Wachsen der Spinfreiheit der Elektronen von CuO über CuBr_2 und CuCl_2 zu CuSO_4 erklärt sich nun durch Kleinerwerden des Absolutbetrages des Austauschintegrals zwischen benachbarten Cu-Ionen in diesen Verbindungen. Es ist zwar bei der bestehenden Unkenntnis über die Gitterstrukturen eines Teils dieser Verbindungen wohl noch kaum möglich, diesen Gang des Austauschintegrals theoretisch exakt zu begründen; doch kann man plausibel machen, daß es möglich ist, tatsächlich die erwartete Größenordnung des Austauschintegrals zwischen den Cu^{++} -Ionen zu erhalten.

Bethe²⁾ gibt in seinem Handbuchartikel eine qualitative Diskussion der Größe des Austauschintegrals in Abhängigkeit vom Gitterabstand d und mittleren Bahnradius a des in Betracht kommenden Elektrons (Fig. 13). Die ferromagnetischen Elemente liegen in der Gegend des Maximums der Kurve, bei ihnen ist für das magnetische Verhalten ein Elektron der un abgeschlossenen d -Schale verantwortlich, also dasselbe wie bei Cu^{++} . Während bei Fe, Ni, Co außerhalb der un abgeschlossenen d -Schale noch die s -Elek-

¹⁾ W. J. de Haas u. C. J. Gorter, Comm. Leiden 215 a, 1931. — ²⁾ Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. 24/2, 2. Aufl., S. 594.

tronen vorhanden sind, fehlen diese bei Cu^{++} , so daß es verständlich wird, daß der Bahnradius a bei Cu^{++} gegen die ferromagnetischen Elemente etwas aufweitet. Auf diese Weise fallen die Verhältnisse bei Cu^{++} in CuO in Fig. 8 weiter nach links; man erhält ein negatives Austauschintegral, aber von kleinem Absolutwert.

In Übereinstimmung mit den Betheschen Überlegungen und der hier entwickelten Bedeutung des Austauschintegrals stehen Suszeptibilitätsmessungen an homologen Verbindungen des zweiwertigen Mangans von Klemm¹⁾. Die Untersuchungen zeigen, daß das μ_{eff} von MnO über MnS bis MnSe steigt und bei MnTe wieder abfällt. Die ersten drei Verbindungen kristallisieren alle im NaCl -Typ, die Gitterkonstante steigt aber vom Oxyd zum Selenid, wie auch Klemm feststellt. Nach Fig. 13 bedeutet das, daß der Absolutwert des negativen Austauschintegrals in dieser Reihenfolge abnimmt, nach Formel (6) daher μ_{eff} steigen muß. Das Absinken bei MnTe wiederum findet seine Erklärung später bei der Untersuchung des Einflusses des Anions.

Zusammenfassend ist also aus den magnetischen Erscheinungen zu folgern, daß sich die Elektronen des Cu^{++} nicht metallisch, sondern mehr wie bei einem freien Ion verhalten und nur eine schwache, aber für die magnetischen Erscheinungen wesentliche Wechselwirkung der Elektronen bei benachbarten Cu^{++} -Ionen stattfindet.

III. Leitfähigkeitstheorie des Kupferoxyds.

Der für das magnetische Verhalten maßgebende Elementarvorgang besteht nach den vorangehenden Erörterungen in der Umpolung je eines Elektronenspins in der d -Schale des Cu^{++} -Ions. Dabei bleibt die Zahl der Elektronen jedes Ions ungeändert, der ganze Elementarvorgang spielt sich im wesentlichen innerhalb der Elektronenhülle eines einzelnen Ions ab und greift nur mit schwachen Auswirkungen, die für den Wert des Austauschintegrals A bestimmend sind, auf die nächstbenachbarten Ionen über.

Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit müssen dagegen Elektronenbewegungen ins Auge gefaßt werden, die, in zunächst unbekannten Elementarprozessen, elektrische Ladungen durch das ganze Gitter hindurchtransportieren. Eines wird man aus der Betrachtung der Eigenschaften anderer zweiwertiger Ionenverbindungen schließen dürfen; es wird

¹⁾ H. Haraldsen u. W. Klemm, ZS. f. anorg. u. allgem. Chem. **220**, 183, 1934.

sich nicht um die Elektronen der Anionenhüllen handeln, sondern wiederum um die Elektronen der abgeschlossenen d -Schale der Cu^{++} -Ionen (s. Teil IV).

9. *Bedingungen für die Gültigkeit der Einelektronennäherung.* Es liegt nun zunächst nahe, den Elektronenübergang zwischen den periodisch angeordneten Cu^{++} -Ionen des CuO -Gitters ebenso zu behandeln wie den Elektronenübergang zwischen den Atomen eines Metallgitters. Im Metall wird bekanntlich so gerechnet, als ob ein einziges Elektron sich durch eine Reihe gleicher Potentialmulden durchbewegte; die Lösung der Schrödinger-Gleichung dieses Einelektronenproblems führt zu den bekannten, den ganzen Kristall ungestört¹⁾ durchlaufenden Elektronenwellen.

Die korpuskulare Deutung dieser Art von Elektronenbewegung stößt auf eine Schwierigkeit, die für das CuO -Problem besondere Bedeutung gewinnt und deshalb hier erörtert werden muß. Nach einer von Wigner und Seitz²⁾ gegebenen Diskussion wird bei der Wahl der Potentialmulden, die die potentielle Energie des herausgegriffenen Elektrons in der Schrödinger-Gleichung bestimmen, mit einer solchen Verteilung der Ladungen aller übrigen Elektronen gerechnet, daß das herausgegriffene Elektron an dem Gitterpunkt, an dem es sich gerade aufhält, das Potential eines einfach geladenen Atomrumpfes vorfindet, während gleichzeitig alle gerade nicht von dem Aufelektron besetzten Gitterpunkte neutral sind. Das ist nur möglich, wenn das Aufelektron durch seine abstoßende Wirkung jeweils das eigentlich zu dem betreffenden Atom gehörende Elektron wegdrängt und um sich herum eine elektronenarme Zone erzeugt. Als Abstoßungskraft kommt hierbei hauptsächlich die Coulombsche Abstoßung zweier Elektronen in Frage. Daneben existiert nach Wigner und Seitz zwischen zwei Elektronen mit parallel gerichtetem Spin noch eine Austauschabstoßung, die unterhalb etwa 10^{-8} cm Abstand sehr große Werte annimmt, während eine solche Abstoßung bei einem Elektronenpaar mit antiparallelem Spin fehlt.

Die Potentialbedingungen, die ein in metallischen Leitern *fortbewegtes Leitungs-Elektron*³⁾ vorfindet und die das Blochsche periodische Potential seiner Schrödinger-Gleichung bestimmen, hat man sich also dadurch verwirklicht zu denken, daß in dem Bereich der Gitterzelle, wo sich das Aufelektron gerade aufhält, das dort normalerweise vorhandene Valenzelektron durch das Aufelektron an den entgegengesetzten Rand des Atom-

¹⁾ Abgesehen von den Zusammenstößen mit den Schallquanten, die als Streuung der Wellen an den Verdichtungen des Gitters aufgefaßt werden können, welche durch die Wärmebewegung hervorgerufen werden. — ²⁾ E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. **43**, 804, 1933. — ³⁾ Also nicht eines, daß bloß mit einem anderen den Platz tauscht.

rumpfes weggedrängt ist, also dem Auelektron *beliebig leicht ausweicht*, um dann nach dem Durchgang des Auelektrons durch die Gitterzelle ebenso leicht und schnell seinen natürlichen Platz wieder einzunehmen¹⁾.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei der Einelektronennäherung der Metalle die Wechselwirkungen der Elektronen nicht vernachlässigt sind, wohl aber in dieser sehr speziellen Form berücksichtigt werden. Vor einer Anwendung der Einelektronennäherung, die bei Metallen zu vielen Erfolgen geführt hat, auf Ionenkristalle ist es deshalb notwendig, die Annahmen des Näherungsansatzes, wie sie gerade auseinandergesetzt wurden, auch für Ionenkristalle zu prüfen.

Im vorigen Abschnitt II ist gezeigt worden, daß im CuO die Austauschwahrscheinlichkeit der Elektronen benachbarter Cu^{++} -Ionen wegen eines hohen Potentialwalls um die Kationen herum sehr gering ist, so daß die Elektronen als ziemlich fest an ihre Ionen gebunden angesehen werden können. Will man eine Einelektronennäherung auch für den Ionenkristall ansetzen, so ist die erste Aufgabe, das Potential, das ein Elektron bei seiner Wanderung durch das Gitter antrifft, in summarischer Berücksichtigung der Wirkung der anderen Elektronen kennenzulernen. Greift man wieder ein Auelektron an einem bestimmten Cu^{++} -Ion heraus, so hat man dadurch das Cu^{++} -Ion in einen Cu^{3+} -Rumpf und das Auelektron aufgespalten. In der unmittelbaren Umgebung des herausgegriffenen Cu^{++} -Ions befindet sich also das Auelektron in dem Potentialfelde eines Cu^{3+} -Ions. Im metallischen Cu befindet sich dagegen das Auelektron immer im Potential eines Cu^+ -Ions. Der Unterschied zwischen Cu und CuO soll erst einmal qualitativ an den freien Cu^+ - und Cu^{3+} -Ionen klargemacht werden (Fig. 14).

¹⁾ Der Gedanke, daß die Bedingung für das Auftreten rein periodischer Gitterpotentiale und damit überhaupt für die Anwendbarkeit der Energiebandvorstellung als Bedingung eines hinreichend leichten gegenseitigen Ausweichens der Elektronen formuliert werden kann, wurde in gemeinsamer Diskussion mit W. Schottky festgestellt. In einer interessanten Arbeit von J. de Boer und E. J. W. Verwey (Proc. Phys. Soc. **45**, 59, 1937) ist die ungehemmte Wiederaufladung eines eben von einem Leitungselektron verlassenen Ions als (einzige) Bedingung für das Auftreten metallischer Leitung in Verbindungen von Metallionen mit unabgeschlossenen *d*-Schalen bezeichnet worden. Nach den obigen Ausführungen ist diese Bedingung noch nicht hinreichend; sie würde im Falle des CuO nur die spontane Wiederauffüllung (Cu^{++} statt Cu^{3+}) des durch das Fortwandern des Auelektrons gebildeten Elektronendefekts sicherstellen, jedoch die Bildung von Cu^+ - statt Cu^{++} -Ionen am Ort des abgewanderten Auelektrons nicht verhindern. Diesem Vorgang würde weder ein gleiches Schrödingerpotential der Ausgangsmulde mit den übrigen Gittermulden entsprechen, noch wäre er ohne Energieaufwand durchführbar.

Der Energieterm des Valenzelektrons im metallischen Cu liegt sehr hoch, so daß die Potentialränder in dem Energiegebiet oberhalb der Eigenenergie des Elektrons nur ganz flach sind. Das hat zur Folge, daß das Elektron leicht die Potentialmulde verlassen kann, da der Tunneleffekt sehr groß sein wird. Die Ladungsdichte ist auch noch in kernfernen Gebieten beträchtlich. Kommt ein weiteres Elektron hinzu, so kann deshalb das bereits vorhandene leicht von diesem aus der Mulde verdrängt werden, da es nur eine geringe Potentialschwelle zu überwinden hat. Im Falle der

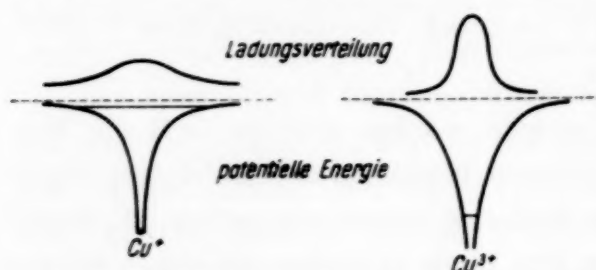


Fig. 14. Potentielle Energie und Ladungsverteilung eines Elektrons in einem Cu^+ - u. einem Cu^{3+} -Ion.

Cu^{3+} -Mulden liegt jedoch der Energieterm des Elektrons sehr tief, wie die III. Ionisierungsspannung 29,5 e-Volt des freien Cu^{++} -Ions zeigt. Relativ zu dieser tiefen Lage der Energie sind nun die Potentialränder sehr hoch, und wollte das Elektron das Ion verlassen, so hätte es

eine Potentialschwelle von der Größenordnung der Ionisierungsspannung zu überwinden. Die Ladungsverteilung ordnet sich eng um den Kern an und wird in den Gebieten, in denen die potentielle Energie größer als die Gesamtenergie des Elektrons ist, viel schneller exponentiell abfallen als beim Cu^+ , da der Unterschied $E - E_{\text{pot}}$ noch stärker negativ ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron aus der Mulde heraus gelangen kann, ist nur sehr gering in Übereinstimmung mit den magnetischen Erscheinungen, aus denen zu schließen ist, daß die Elektronen bei verschiedenen Cu-Ionen nur in schwacher Wechselwirkung miteinander stehen. Kommt nun ein anderes Elektron hinzu, so wird das eine das andere fast nie aus der Mulde verdrängen können, da eben die Potentialschwelle, die zu überwinden ist, sehr hoch ist. Die Elektronen werden zum Unterschied vom Metall im Ionenkristall bei Bildung polarer Zustände¹⁾ sozusagen eng aneinandergedrückt, so daß die potentielle Energie ihrer Abstoßung e^2/r beträchtliche Werte erreichen wird. Ein herausgegriffenes Auelektron wird daher auf seiner Wanderung durch das Gitter nicht ein periodisches Cu^{3+} -Potential antreffen, wie in Analogie mit dem Metall zu fordern wäre, sondern nur bei dem Cu^{++} -Ion, von dem es ursprünglich ausgegangen ist, ein Cu^{3+} zurücklassen, bei den weiteren

¹⁾ Unter polaren Zuständen werden in der Literatur solche verstanden, bei denen einzelne Atome oder Ionen ein zusätzliches Elektron besitzen bzw. eines weniger haben. Dementsprechend werden auch die Begriffe Zweier und Lücke verwendet.

Cu-Ionen aber ein Potential, das durch die feste Bindung der dort vorhandenen Elektronen an den Atomrumpf bedingt ist, also einfach das Potential von Cu^{++} -Ionen. Darüber überlagert sich noch die Coulombsche Anziehung der Lücke, so daß die in die Einelektronennäherung eingehende potentielle Energie ungefähr die Form wie in Fig. 15 hat.

Vor einer näheren Betrachtung des entworfenen Einelektronenproblems sei noch die frühere Stellungnahme verschiedener Autoren zu den hier auftauchenden Fragen kurz erörtert. Bethe¹⁾ weist darauf hin, daß in der Behandlung der Elektronen eines Kristalls als Mehrelektronenproblem erst die explizite Einführung polarer Zustände zu einer Theorie der Leitfähigkeit führen kann und erörtert die Lage der hierfür maßgebenden Energieteile an einem Zweimuldenproblem. Während im Blochschen Modell bereits im tiefsten Zustand beide Elektronen in einer Mulde sein können,

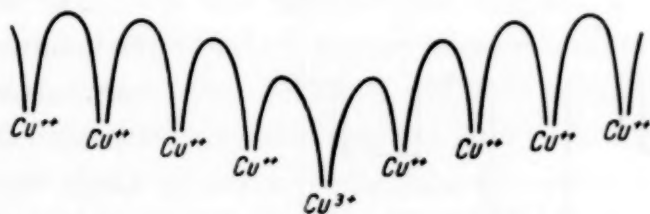


Fig. 15. Potentielle Energie für ein äußeres Elektron des Cu^{++} im CuO-Gitter.

ergibt die Behandlung ähnlich wie sie Heitler-London am Wasserstoffmolekül angewandt haben, daß infolge des Wechselwirkungsgliedes e^2/r zwischen den Elektronen die polaren Terme höher liegen. Eine Behandlung des Mehrelektronenproblems mit Zweiern und Lücken wurde von Schubin und Wonsowsky²⁾ unternommen, deren Anwendung auf das vorliegende Problem in quantitativer Hinsicht jedoch schwierig ist. Nach ihrer Theorie könnte man vermuten, daß die Bandbreite der polaren Zustände für den zu deren Bildung notwendigen Energieaufwand eine ausschlaggebende Bedeutung besitzt; metallische Leitfähigkeit in Ionenkristallen, wie beim CuS, wäre hiernach anscheinend dadurch zu erklären, daß die Energiebänder des Zweiers und der Lücke einander teilweise überlappen. In Wirklichkeit scheint, wenigstens bei den hier behandelten Ionenkristallen, die Bandbreite der polaren Zustände weniger wichtig zu sein als die Absolutlage der Energieteile, die für die polaren Zustände durch die Polarisierbarkeit der in der genannten Arbeit nicht berücksichtigten Anionen maßgebend beeinflußt wird (vgl. Abschnitt 11).

¹⁾ Geiger-Scheel, Handbuch d. Phys. 24/2, 2. Aufl., S. 379. —

²⁾ S. Schubin u. S. Wonsowsky, Phys. ZS. d. Sowjetunion 7, 292, 1935; 10, 348, 1936.

10. *Eindimensionales, wellenmechanisches Modell des Offenbandhalbleiters.* Es besteht nun die Aufgabe, die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenproblems für das Potential der Fig. 15 zu lösen. Um das Wesentliche des Verhaltens eines Elektrons in einem derartigen Potential übersehen zu können, wird es genügen, ein vereinfachtes eindimensionales Bild dieses Potentials zu geben; dazu dient am besten die Charakterisierung der Ionenpotentiale durch Rechteck-Mulden. Das Cu^{3+} -Ion, bei dem sich das herausgegriffene Elektron im Grundzustand befinden soll, wird, entsprechend seiner höheren Ladung, durch eine tiefe Mulde dargestellt werden, während

die umgebenden Cu^{++} -Mulden durch seichtere Mulden angenähert werden (Fig. 16a).

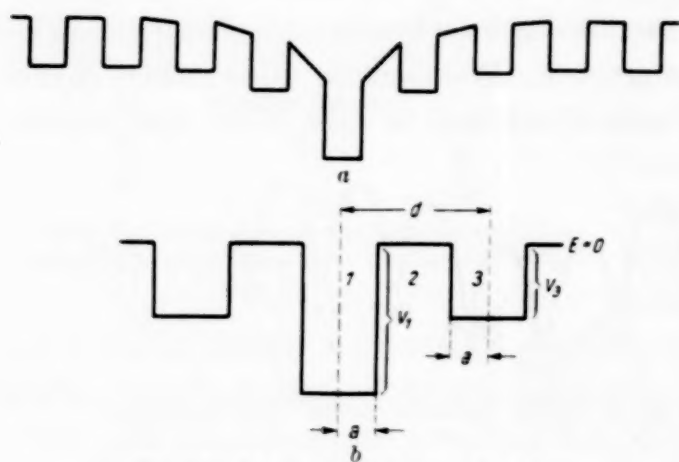


Fig. 16. Schematisierung von Fig. 15.

Zur weiteren Vereinfachung werden nur die benachbarten Cu^{++} -Mulden berücksichtigt, da sich damit das Wesentlichste ergeben wird (Fig. 16b).

Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenproblems, in die die so

angenäherte potentielle Energie eingeht, ist unter der Randbedingung des Verschwindens der Wellenfunktion samt ersten Differentialquotienten im Unendlichen und der Stetigkeit beider Größen zu lösen. Bekanntlich kann man die Eigenfunktion bei konstantem Potential als ebene Welle ansetzen:

$$\psi = A_v e^{-i k_v x} + B_v e^{+i k_v x} \quad v = 1, 2, 3.$$

Die Voraussetzung konstanten Potentials ist in den einzelnen Gebieten 1, 2, 3 unseres Modells Fig. 16b erfüllt. Die Abhängigkeit der Wellenzahl k von der Energie bestimmt sich durch Einsetzen in die Wellengleichung zu

$$k_v = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_v)},$$

V_v = potentielle Energie im Gebiet v ,

und hat daher in den einzelnen Gebieten verschieden hoher potentieller Energie verschieden große Werte. Durch Erfüllung der Randbedingung und stetiges Aneinanderfügen der Wellenfunktion und ihres ersten Differentialquotienten der einzelnen Gebiete an den Sprungstellen der potentiellen

Energie ergibt sich nach bekannter Methode ein lineares, homogenes Gleichungssystem für die Koeffizienten A_v , B_v . Das Verschwinden der Determinante dieses Gleichungssystems ergibt die Energieeigenwerte.

Ähnlich wie es de Kronig¹⁾ bei den Metallelektronen durchgeführt hat, kann man auch hier den Grenzübergang zu unendlich tiefen, unendlich schmalen Mulden machen, wenn dabei das Produkt aus Tiefe mal Breite der Mulden konstant gehalten wird. Das hat zur Folge, daß die Wellenzahlen von der Energie E unabhängig werden, da man diese endliche Energie gegen die unendliche Tiefe der Potentialmulde V vernachlässigen kann. Da andererseits die Werte $V_v \cdot a_v$ der verschiedenen Mulden bei dem Grenzübergang konstant bleiben sollen und in die Wellenzahl $\sqrt{V_v}$ eingehen, hat man für $k_v^2 a$ endliche Werte.

Sind k_1 und k_3 die Wellenzahlen in den Gebieten 1 und 3, so charakterisiert also der Ausdruck $k_1^2 a$ das Cu^{3+} -Ion und $k_3^2 a$ das Cu^{++} -Ion; mit dem Gitterabstand d multipliziert werden diese Ausdrücke im folgenden R (Cu^{3+} -Ion) und S (Cu^{++} -Ion) genannt, wobei R seiner Bedeutung entsprechend größer als S angenommen werden muß. Die Energie tritt nunmehr nur noch in der imaginären Wellenzahl des Gebietes 2 auf ($E < 0$) und geht daher im folgenden in der Form $d/\hbar \sqrt{2m|E|}$, das gleich κ gesetzt wird, in die Rechnung ein. Setzt man nun die Determinante des Gleichungssystems für die Koeffizienten A_v , B_v Null, so erhält man die Eigenwertgleichung

$$S = \frac{\kappa}{1 - \frac{R \mp \kappa}{R \pm \kappa} \cdot e^{-2\kappa}}. \quad (8)$$

Der Nullpunkt der Energie wurde in die Höhe der Berge der potentiellen Energie gelegt, so daß $E < 0$ ist, daher wachsendes κ tieferer Energie entspricht. In Fig. 17²⁾ wurde S als Abszisse, κ als Ordinate bei geeignet gewähltem konstantem R aufgetragen. Für jeden Wert von S , also bei variierender Tiefe der Nachbarmulden, erhält man in den Ordinatenwerten die dazugehörigen Eigenwertspektren. In dem hier vorliegenden Fall muß, da R dem Cu^{3+} - und S dem Cu^{++} -Ion entspricht, $S < R$ angenommen werden, daher erhält man (Fig. 17, gestrichelte Vertikale) zwei eng benachbarte Zustände größerer Energie und einen einzelnen Zustand tieferer Energie (κ größer, Energie tiefer).

¹⁾ Geiger-Scheel, Handbuch d. Phys. 24/2, 2. Aufl., S. 379. — ²⁾ Zur Verdeutlichung wurde die Aufspaltung der jeweils eng beieinander liegenden Kurven übertrieben gezeichnet, in Wirklichkeit ist sie sehr gering. Da die Gitterkonstante d implizit in R , S und κ enthalten ist, hängt die Aufspaltung auch noch von d ab.

Der tiefe Energiewert läßt sich als Grundzustand des Elektrons bei seinem Cu^{3+} -Ion deuten, während die beiden hohen Energiewerte einem bevorzugten Aufenthalt des Elektrons bei den Cu^{++} -Ionen entsprechen. Hätte man noch die weiteren Cu^{++} -Nachbarn berücksichtigt, so hätte sich nur eine weitere Aufspaltung der zwei eng benachbarten gehobenen Zustände in mehrere Terme ergeben; werden sämtliche das Cu^{3+} -Ion um-

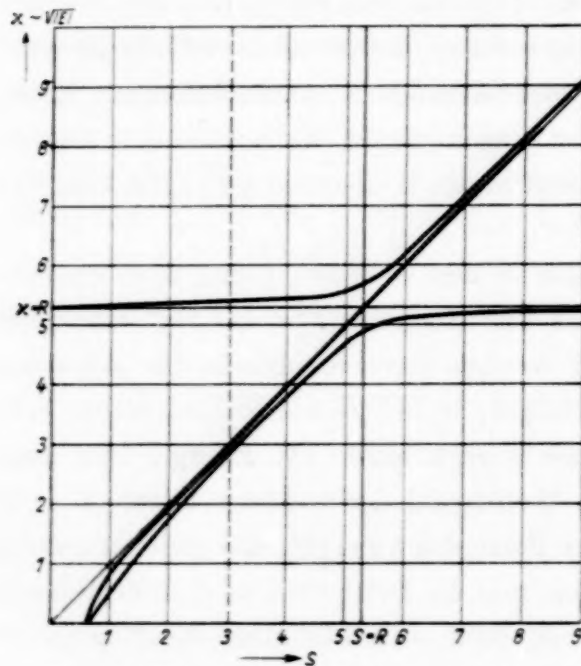


Fig. 17. Eigenwerte des Dreimuldenproblems in Abhängigkeit von dem die Wirkung der Nachbarmulden kennzeichnenden Parameter S .

Energiehöhe der freien Plätze bei den Cu^{++} -Ionen gehoben — bei allen weiteren Cu^{++} -Mulden ein periodisches Potential antreffen. Im Grundzustand jedoch ist das Elektron an sein Cu^{3+} -Ion gebunden und hat keine Möglichkeit, zur Leitfähigkeit beizutragen. Der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und den höheren Termen ist daher jene Energie, die notwendig ist, um aus einem fest gebundenen Elektron ein Leitungselektron zu machen und wird daher am besten als innere Ionisierungsenergie bezeichnet, da das Elektron ja sein Cu^{3+} -Stammion verläßt und sich über den ganzen Kristall verbreitet, indem es die (durch Aufspaltung veränderte) Energie eines Zusatzelektrons im Cu^{++} -Ionengitter annimmt.

In vorstehender Figur wurden noch sämtliche Nachbarmulden in bezug auf ihren Potentialverlauf gleichartig angenommen. Berücksichtigt man, wie in Fig. 16a, daß infolge der elektrostatischen Anziehung des Cu^{3+} -Ions die nächsten Nachbarmulden eine tiefere Energie besitzen als

umgebende Cu^{++} -Ionen des Kristallgitters berücksichtigt, so spalten sich die gehobenen Terme in ein gemeinsames Energieband, dem ebensoviel Zustände angehören als Cu^{++} -Ionen vorhanden sind, auf, das sich von dem ohne Berücksichtigung des Cu^{3+} -Ions errechneten Energieband der Cu^{++} -Ionen-Mulden praktisch nicht mehr unterscheidet. Elektronen in diesen höheren Zuständen können sich dementsprechend, ebenso wie das aus der Metalltheorie bekannt ist, ohne weiteres durch den ganzen Kristall hindurchbewegen, da sie — einmal in

die weit entfernten Mulden, so werden zwischen dem Grundterm und dem Leitungsband in bekannter Weise noch diskrete Terme auftreten, die einem Elektron, das sich nur in den Cu^{++} -Mulden einer bestimmten mittleren Entfernung vom Cu^{3+} -Ion bewegt, entsprechen. Diese Terme, die für die Leitfähigkeit unwesentlich sind, wohl aber für die optische Absorption maßgebend sein können, werden zum Unterschied von den vollkommen ionisierten, die zur Leitfähigkeit beitragen, als angeregte Terme bezeichnet.

Zusammenfassend hat man also drei Gruppen von Zuständen zu unterscheiden:

1. Grundzustand; das Elektron befindet sich nur bei seinem Stammion und kann daher nicht zur Leitfähigkeit, wohl aber zum Magnetismus beitragen.

2. Angeregte Zustände; das Elektron ist nicht ganz von seinem Stammion befreit und kann daher auch nicht zur Leitfähigkeit beitragen.

3. Innere ionisierte Zustände¹⁾; das Elektron hat sein Stammion ganz verlassen und bewegt sich metallisch über die periodischen Cu^{++} -Mulden hin.

Es ist bei diesem Modell zu beachten, daß wohl der Grundzustand und die Zustände des ionisierten Elektrons qualitativ richtig herauskommen, daß aber das zurückbleibende Cu^{3+} -Ion als fest an seinem Platz angenommen wurde. In Wirklichkeit wird aber auch dieses durch Nachrücken der anderen Elektronen durch den Kristall wandern können. Wieweit Beweglichkeit der Lücke angenommen werden kann, ist noch ungeklärt und bedarf einer näheren Untersuchung. Die erhaltenen Terme gelten also nur unter der Annahme, daß die anderen Elektronen nicht in die frei werdende Cu^{3+} -Mulde nachrücken können. Es entspricht dabei jedem einzelnen Elektron eine Termreihe der angegebenen Art, da man ja, je nachdem an welchem Gitterpunkt die Unterteilung zwischen Auelektron und Cu^{3+} -Rumpf vorgenommen wird, die tiefe Mulde in dem Potential des Einelektronenproblems an verschiedenen Plätzen annimmt. Der Grundzustand des ganzen Kristalls wird hierbei einfach; er ist dadurch gekennzeichnet, daß jedes Elektron sich in seiner Ausgangsmulde befindet, und zwar in der hier zunächst betrachteten Näherung mit unbestimmter Spinrichtung, also mit Rechts- oder Linksspin. Das Auftreten zweier Elektronen mit einander absättigendem Spinnmoment bei demselben Ion ist wegen der Coulombschen Abstoßung dieser Elektronen als Grundzustand ausgeschlossen.

Bei $T = 0$ besetzen also alle N äußeren Elektronen der Cu-Ionen im CuO die Grundzustände bei den N Ionen und können keine Zustände

¹⁾ Die früher genannten polaren Zustände unterteilen sich nun in die angeregten und inneren ionisierten Zustände.

mit resultierendem Elektronenstrom bilden. Bei höherer Temperatur können einige Elektronen thermisch von den Cu^{3+} -Ionen wegionisiert werden und einige von den freien ionisierten Zuständen, die der freien Bewegung über die Cu^{++} -Mulden entsprechen, besetzen und einen resultierenden Strom ergeben.

Der Unterschied zwischen Metall mit lockeren Elektronen und Ionenkristall mit fest gebundenen Elektronen wird auch klar, wenn man sich die Verschiedenheit im Verhalten eines schon im Kristall befindlichen und eines zusätzlich eingebrachten Elektrons vor Augen hält. Im Metall ist zwischen diesen beiden Elektronen kein Unterschied, da sich auch die schon vorhandenen Elektronen ebenso wie ein eingebrachtes wegen der früher besprochenen Ausweichmöglichkeit der anderen Elektronen über den ganzen Kristall hin bewegen können. Im Ionenkristall dagegen findet ein eingebrachtes Elektron die Grundzustände besetzt und kann nur die höheren Leitungszustände besetzen; es kann zum Unterschied vom Metall nicht die anderen Elektronen verdrängen, bewegt sich infolgedessen frei über die Cu^{++} -Mulden hin und macht den Kristall leitend, während die im Grundzustand befindlichen Elektronen des Gitters zur Leitfähigkeit überhaupt nichts beitragen.

Dadurch, daß in diesem Einelektronenproblem die Coulombsche Wirkung der anderen Elektronen nur summarisch berücksichtigt wurde, ergab sich auch keine Aussage über die Spineinstellung der Elektronen zueinander. Es würden sich in dieser Näherung alle Spins unabhängig voneinander ohne Energieaufwand umklappen können, da jedes Elektron bei seinem Ion im Grundzustand die zwei Spinplätze frei zur Verfügung hat. Das Wesentliche ist, daß in Ionenkristallen auf Grund der Tatsache, daß das herausgegriffene Elektron wegen der geringen gegenseitigen Ausweichmöglichkeit der Elektronen seinen Grundzustand nur bei seinem Stammion einnehmen kann, der Grundzustand nicht wie in einem Metall zu einem Band aufspaltet. Während im Metall dadurch wegen des Pauli-Verbots nur die Spins der wenigen Elektronen an der Fermi-Kante frei umklappbar sind, sind es im Ionenkristall in dieser Einelektronennäherung alle. Erst die Behandlung des Mehrelektronenproblems und damit die Berücksichtigung des spezifisch wellenmechanischen Teils der Wechselwirkung zwischen den Elektronen, nämlich der Austauschwechselwirkung, läßt — wie früher gezeigt wurde — die Zustände verschiedener Spinstellung aufspalten.

II. Berechnung der inneren Ionisierungsenergie des CuO . Im letzten Abschnitt ergab sich, daß ein Elektron nur zur Leitfähigkeit beitragen

kann, wenn es aus dem Zustand beim Cu^{3+} -Ion in den über den ganzen Kristall verbreiteten bei den Cu^{++} -Ionen übergeht. Das steht in Übereinstimmung mit einer anschließend an experimentelle Leitfähigkeitsmessungen des CuO von Wagner¹⁾ ausgesprochenen Vermutung, daß es sich in korpuskularer Betrachtungsweise um den Leitfähigkeitsmechanismus



handelt. Schottky²⁾ gab in seinem Vortrag am Darmstädter Physikerkongreß 1938 ein genaueres Bild dieses Vorganges, in dem auf die Wirkung der Anionen im Vergleich von CuO zu CuS eingegangen wird.

Die Abweichung von den Energiewerten der Elektronen bei den freien Ionen ist, wie Fig. 17 zeigte, nur sehr gering, entsprechend den tiefen Potentialmulden, die nur ein schwaches *Einelektronenaustauschintegral*³⁾ zwischen den einzelnen Potentialmulden ergeben. Daraus folgt zunächst, daß man in den weiteren Rechnungen von den Zuständen der Elektronen bei den freien Ionen ausgehen kann. Andererseits ist die Bandbreite der ionisierten Zustände, also der von Elektronen, die sich über Cu^{++} -Ionen hinwegbewegen, durch dieses Austauschintegral der Wellenfunktionen *eines* Elektrons bei benachbarten Cu^{++} -Ionen gegeben. Da aber auch der Zustand eines zusätzlichen Elektrons bei einem Cu^{++} -Ion energetisch sehr tief liegt (Ionisierungsspannung des freien Cu^+ -Ions 20,2 e-Volt), wird man mit einiger Sicherheit annehmen können, daß dieses Austauschintegral und damit die Bandbreite nur sehr klein und damit im weiteren vernachlässigbar ist. Im Verlauf der Rechnung wird zwar angenommen, daß sich auch die Lücken durch den Kristall bewegen können⁴⁾, doch auch deren Bandbreite wird, um so mehr als die der Zweier schon sehr klein angenommen werden kann, vernachlässigbar sein. Damit ist man nun in der Lage, die scharfen diskreten Werte der Energien bei den freien Ionen als Grundlage für die folgenden Energieberechnungen zu benutzen.

Die für den Vorgang (9) erforderliche innere Ionisierungsenergie wird thermisch überwunden. Es gelten dann für das Gleichgewicht zwischen

¹⁾ C. Wagner, H. H. v. Baumbach u. H. Dünwald, ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 226, 1933. — ²⁾ W. Schottky, ZS. f. Elektrochem. **45**, 33, 1939.

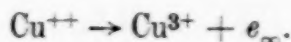
— ³⁾ Im Sinne der Blochschen Näherung für stark gebundene Elektronen, in der die isolierten Gitterbausteine zum Gitter zusammengefügt werden, ist die Aufspaltung der Energiezustände des Elektrons im Kristall gegenüber dem Zustand beim freien Ion durch dieses Integral gegeben. Es ist von dem früher diskutierten Austauschintegral des *Zweielektronenproblems* zu unterscheiden.

— ⁴⁾ Diese Annahme gestattet die Vernachlässigung der Ionenverrückung bei der Berechnung der Polarisationsenergie der Lücken.

Zweiern und Lücken (Cu^+ und Cu^{3+}) die Gleichgewichtsbedingungen bimolekularer Reaktionen mit gleicher Zahl der beiden Partner; die Konzentration der Zweier (= Konzentration der Lücken) wächst also mit wachsender Temperatur im wesentlichen wie $e^{-\frac{E}{2kT}}$, wobei E die innere Ionisierungsarbeit im Kristallgitter bedeutet; die Konstante ε von Formel (1) erhält hiernach den Wert $E/2$. Die zwischen den leitenden Zuständen und dem Grundzustand liegenden angeregten Zustände, die durch Berücksichtigung der Anziehung zwischen dem Zweier und der Lücke entstehen, werden wohl das thermische Gleichgewicht der Reaktion (9) etwas beeinflussen; es zeigt jedoch eine nähere Diskussion der Statistik dieser angeregten Zustände¹⁾, daß sie nur den Einfluß haben können, die für die Leitfähigkeit wirksame Trennungsarbeit um Beträge von der Größenordnung kT zu verändern. Es ist auch noch zu erwähnen, daß man aus der Größenordnung der spezifischen Leitfähigkeit²⁾ entnehmen kann, daß die Zahl der Zweier und Lücken ($< 10^{-5}$ pro Ion) so gering ist, daß man von einer Wechselwirkung zwischen ihnen absehen kann.

Im folgenden soll also nun der Energieaufwand der Reaktion (9) im Gitter, das ist die innere Ionisierungsenergie, untersucht werden. Dazu kann dieser Vorgang (9) durch folgende Teilvorgänge beschrieben werden:

1. Ein Elektron eines normalen Cu^{++} -Ions im Gitter wird von diesem unendlich weit unter Zurücklassung der Lücke Cu^{3+} entfernt;



2. Ein Elektron wird aus dem Unendlichen in das Gitter zu einem Cu^{++} -Ion unter Bildung eines Zweiers Cu^+ eingebracht;



Bei beiden Vorgängen kann man von der Austrittsarbeit aus dem Gitter absehen, da sie ja bei der Zusammenzählung der Energien herausfällt. Wie früher schon gezeigt wurde, hat man die Berechtigung, anzunehmen, daß die Lage der Energieterme der Cu-Ionen im Gitter nicht stark von denen der freien Ionen abweichen werden, so daß man als Energie, um ein Elektron von einem Cu^{++} -Ion zu befreien, die Ionisierungsspannung des freien Ions annehmen kann. Durch die Überführung von dem Platz

¹⁾ W. Schottky, ZS. f. Elektrochem. **45**, 33, 1939. — ²⁾ J. Gundermann u. C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) **37**, 157, 1937; H. H. v. Baumbach, H. Dünwald u. C. Wagner, ebenda (B) **22**, 226, 1933; W. Hartmann, ZS. f. Phys. **102**, 709, 1936; Lehfeldt, Aktenvermerk des Zentrallabors der Siemens & Halske AG., ZL 1764/38 Ldt.

im Gitter in unendliche Entfernung von allen Ladungen ändert sich aber auch noch die Energie des Elektrons, und zwar einerseits durch das Madelung-Potential, andererseits durch die Veränderung der Polarisierung seiner Umgebung. Wieder fällt dabei das Madelung-Glied bei der Summation von 1 und 2 heraus, da die beiden Cu^{++} -Ionen identische Plätze im Gitter einnehmen, also dasselbe Madelung-Potential besitzen. Es bleibt also nur die Polarisationsenergie, die bei beiden Vorgängen im Rahmen der hier zu betrachtenden Näherungsrechnung gleich groß und mit demselben Vorzeichen eingeht, da in dem einen Falle durch das Fehlen eines Elektrons eine positive Elementarladung im Gitter entsteht und im anderen Falle eine negative an einem identischen Gitterplatz. Die Energiebilanz ist also folgende:

	Freies Ion (Ionisierungsspannung)	Polarisations- energie
$\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^{3+} + e_{\infty}$	+ 29,5 e-Volt	E_{pol}
$\text{Cu}^{++} + e_{\infty} \rightarrow \text{Cu}^{+}$	- 20,2 e-Volt	E_{pol}
$2 \text{ Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^{+} + \text{Cu}^{3+}$	+ 9,3 e-Volt	$2 E_{pol}$

Da die Polarisationsenergie immer negativ ist, verkleinert sie den Abstand zwischen Grundterm und polarem Term. Es besteht daher die Aufgabe, die Veränderung der Polarisationsenergie durch Bildung von Zweiern und Lücken $2 E_{pol}$ näherungsweise zu berechnen und nachzuweisen, daß sie tatsächlich genügend groß ist, um die Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand auf ungefähr 1 e-Volt zu erniedrigen.

Das Leitungselektron, das sich schnell durch den Kristall bewegt, ist nun nicht imstande, die schweren Massen der Ionen in verschobene Lagen zu bringen, da es sich an jedem Cu-Ion nur zu kurze Zeit aufhält. Es wird also angenommen, daß nur die Elektronenhüllen der Anionen durch ein Leitungselektron polarisiert werden können. Dasselbe soll auch für die Lücke gelten. Unter diesen Annahmen wurde die Berechnung der Polarisationsenergie nach einem Verfahren durchgeführt, das Jost und Nehlep¹⁾ zur Untersuchung der Fehlordnungsennergien in Alkalihalogeniden entwickelt haben.

Man könnte den ganzen Kristall als kontinuierliches Dielektrikum auffassen und die Polarisationsenergie als Feldenergiedifferenz einer Punktladung im Dielektrikum und im Vakuum berechnen. In der nächsten Nachbarschaft der Zweier und Lücken wäre das eine schlechte Näherung,

¹⁾ W. Jost u. G. Nehlep, ZS. f. phys. Chem. (B) **32**, 1, 1936.

gerade diese Stellen tragen aber viel bei. Es wird deshalb die Polarisationsenergie in zwei Teile geteilt; der eine rührt von der Polarisation der der Fehlstelle nächst benachbarten O^{--} -Ionen her und wird atomistisch berechnet, während der andere den Beitrag der außerhalb dieser Nachbarschaft liegenden Ionen, die als Kontinuum betrachtet werden, angibt. Die einfache Rechnung ergibt für die Summe der beiden Polarisationsenergieanteile

$$|E_{pol}| \approx 4 \text{ e-Volt}$$

und damit also für die innere Ionisierungsenergie eines Elektrons zu einem leitenden Zustand tatsächlich

$$\underline{E} = 29,5 \text{ e-Volt} - 20,2 \text{ e-Volt} - 2 |E_{pol}| \approx \underline{1 \text{ e-Volt}}.$$

Die Genauigkeit der Rechnung läßt nur eine Aussage darüber zu, ob überhaupt die Größenordnung der Polarisationsenergie ausreicht, um einen solchen Leitfähigkeitsmechanismus zu ermöglichen, und das findet sich damit bestätigt. Die Unbestimmtheit von E_{pol} macht etwas mehr als 1 e-Volt aus; es wären also auch schwach negative Paarbildungsarbeiten¹⁾ theoretisch nicht sicher auszuschließen. Worauf es hier jedoch ankommt, ist die Feststellung, daß die vorgeschlagene Deutung des Leitfähigkeitsmechanismus durch Paarerzeugung gemäß (9) mit positiver Paarbildungsarbeit ≈ 1 e-Volt mit den Energieberechnungen *nicht im Widerspruch* steht.

IV. Diskussion des Paarbildungsmechanismus in verschiedenen Ionenkristallen.

12. *Abhängigkeit von den Eigenschaften des Kations.* Als allgemeine Bedingung für das Zustandekommen des hier betrachteten Paarbildungsmechanismus bei erreichbaren Temperaturen wird gelten, daß erstens die Differenz zwischen der n -ten und $(n-1)$ -ten Ionisierungsspannung klein ist und zweitens starke Polarisierbarkeit des Anions vorhanden ist, da ja allgemein die Paarbildungsarbeit gleich ist:

$$E = J^{n+} - J^{(n-1)+} + 2 E_{pol}, \quad (10)$$

wobei J^{n+} die n -te Ionisierungsspannung eines Metallions sein soll. Es zeigt sich, daß hierbei gerade das Kupfer hinsichtlich seiner günstigen Ionisierungs-

¹⁾ Etwas Derartiges wird im folgenden für CuS angenommen. Bei stark negativen Paarbildungsarbeiten wäre eine spontane Aufspaltung der Cu^{++} -Ionen in Cu^{+} - und Cu^{3+} -Ionen zu erwarten, was wohl in Wirklichkeit bei keiner der besprochenen Cuprverbindungen zutrifft.

energie eine Ausnahmestellung in seiner Nachbarschaft im periodischen System der Elemente einnimmt. So ist z. B. beim Co^{++} die Differenz der Ionisierungsspannungen wesentlich größer als beim Cu^{++} anzunehmen, und im Einklang damit steht die Tatsache, daß nicht nur CoO im reinen Zustand ein vollkommener Isolator¹⁾ ist, sondern auch CoS einen hohen spezifischen Widerstand²⁾ nichtmetallischen Charakters zeigt. Offenbar reicht wegen der höheren Differenz der Ionisierungsspannungen beim CoS die hohe Polarisierbarkeit der S-Ionen nicht mehr aus, um die Differenz der Ionisierungsspannungen zu kompensieren.

Da die Ionisierungsspannungen vom Aufbau der Elektronenhülle des Ions abhängen, wird man annehmen können, daß Kationen mit abgeschlossenen Elektronenschalen, also stabilem Bau, wegen ihrer zu hohen Ionisierungsenergien J^{n+} zu einer Paarbildung der hier betrachteten Art nicht imstande sind. In der Tat sind z. B. die reinen zweiwertigen Verbindungen des Ca und Zn Isolatoren. Einen Vergleich der in die obige Energiegleichung eingehenden Ionisierungsspannungen bei Ca^{++} und Zn^{++} mit abgeschlossener und bei Cu^{++} mit unabgeschlossener Schale gibt die folgende Tabelle.

	J_{II} $\text{Me}^+ \rightarrow \text{Me}^{++}$ e-Volt	J_{III} $\text{Me}^{++} \rightarrow \text{Me}^{3+}$ e-Volt	$J_{\text{III}} - J_{\text{II}}$ e-Volt
Ca	11,82	50,96	40,14
Cu	20,2	29,5	9,3
Zn	17,89	39,5	21,61

Die gleichen Überlegungen lassen sich natürlich auch auf Kristalle übertragen, deren Kationen im Zustand der Edelgaskonfiguration andere als zweifache Wertigkeiten besitzen. Alle diese Verbindungen sind im reinen Zustand elektronische Nichtleiter.

Wieweit neben dem hier zugrunde gelegten Paarbildungsmechanismus durch einen Elektronenübergang Kation/Kation noch andere Mechanismen möglich sind, soll im folgenden Abschnitt kurz erörtert werden. Hier sei zu dieser Frage noch bemerkt, daß der hier diskutierte Eigenhalbleitungsmechanismus des CuO — übrigens einer der wenigen Fälle, wo Eigenhalbleitung angenommen werden kann — zu der bekanntlich viel häufigeren

¹⁾ C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) **32**, 439, 1936. — ²⁾ F. Trey, Phys. ZS. **23**, 849, 1925.

Störstellenhalbleitung insofern eine Parallele aufweist, daß es sich auch bei der Störstellenhalbleitung durchweg um einen Übergang zwischen, allerdings verschieden geladenen, Kationen handelt.

In diesem Zusammenhang sei endlich darauf hingewiesen, daß die Elektronen der im Rahmen dieser Betrachtungen stehenden Ionenkristalle im Grundzustand nach dem hier entwickelten Modell fest an ihre Ionen gebunden sind und nicht, wie im Metall, über den ganzen Kristall verbreitet sind. Daraus ergibt sich, daß die Bandvorstellung hier nicht zutreffend ist, vielmehr die Zustände der Elektronen im Grundzustand wie bei einem freien Ion scharf definiert sind. Erst die innere Ionisierungsenergie befördert das Elektron in einen über den ganzen Kristall verbreiteten Zustand. Die Vorstellung tiefer liegender gefüllter „Bänder“ in Isolatoren und Halbleitern ist deshalb vermutlich wohl nur in Ausnahmefällen anwendbar, und zwar auf Elektronen, deren Energie nicht viel kleiner als die Höhe der zwischen den Gitterpunkten liegenden Potentialberge ist. Elektronen von Kationen scheinen diese Bedingung nicht zu erfüllen.

13. Die Bedeutung des Anions für die elektronische Leitfähigkeit im Ionenkristall. Wird angenommen, daß stromführende Elektronenübergänge nur zwischen den Metallionen eines Ionenkristalls erfolgen können, so geht in die Berechnung der inneren Ionisierungsenergie von den Eigenschaften des Anions nur dessen Polarisierbarkeit ein. Wie aus (10) ersichtlich, wird die innere Ionisierungsenergie um so kleiner und damit die Leitfähigkeit um so besser, je polarisierbarer das Anion ist. In diesem Sinne ist auch ein qualitatives Verständnis der Eigenschaften des CuS möglich. Die Polarisierbarkeit des S^{--} -Ions ist bedeutend größer als die des O^{--} -Ions und damit werden die entsprechenden Polarisationsenergien der Paarbildung im CuS größer sein. Reicht beim CuO die Polarisationsenergie noch nicht aus, um die innere Ionisierungsenergie verschwinden zu lassen oder negativ zu machen, so kann dagegen im CuS diese bereits groß genug sein, um die leitenden Zustände mit dem Grundzustand überlappen zu lassen. Man hätte dann schon beim absoluten Nullpunkt Zustände, deren Wellenfunktionen sich über das ganze Gitter verteilen und damit auch bei tiefsten Temperaturen Leitfähigkeit. Es ist wegen der Unbestimmtheit der Polarisationsenergie kaum möglich, quantitativ nachzuweisen, daß bei CuS die Paarbildungsenergie verschwindet, dagegen bei CuO einen kleinen positiven Wert hat, wohl aber kann man die obigen qualitativen Schlüsse ziehen, wenn man bei CuO das Auftreten eines kleinen positiven Wertes E für die Energielücke als experimentell gegeben ansieht und berücksichtigt, daß die Polarisierbarkeit des Sauerstoffanions geringer ist als die des S^{--} .

Es läßt sich auch eine Reihe von Stoffen anführen, deren Oxyde nicht leiten bzw. nur geringe Halbleitfähigkeit aufweisen, während ihre Sulfide recht hohe Leitfähigkeit zeigen. Dieser Gegensatz zeigt sich z. B. bei den Verbindungen $\text{PbO} - \text{PbS}$, $\text{BiO} - \text{BiS}$, $\text{SnO} - \text{SnS}$, $\text{MoO}_2 - \text{MoS}_2$, $\text{CdO} - \text{CdS}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. Ob diese Verbindungen allerdings eine direkte Parallele zu dem hier behandelten Verbindungspaar $\text{CuO} - \text{CuS}$ bilden, läßt sich ohne genauere experimentelle und theoretische Untersuchung nicht entscheiden; wahrscheinlich wird es sich bei den sulfidischen Verbindungen in vielen Fällen um Störstellen-Halbleitung handeln. Man wird aber kaum fehlgehen, wenn man annimmt, daß in jedem Falle die Erleichterung der inneren Ionisierung durch die hohe Polarisierbarkeit der Anionen eine ausschlaggebende Rolle spielt.

Von größtem Interesse ist die Frage, ob in einem störstellenfreien Ionengitter der Vorgang der inneren Ionisierung durch lichtelektrische oder thermische Anregung auf einen Elektronenübergang vom Anion zum Kation, vom Kation zum Kation, oder vom Anion zum Anion zurückzuführen ist. Diese Frage wäre theoretisch zu entscheiden, wenn für den zu untersuchenden Stoff die durch (10) gegebene Energiegröße mit den entsprechenden Energiegrößen für die Übergänge Anion/Kation und Anion/Anion verglichen werden könnte; das Verhalten des untersuchten Stoffes wäre offenbar in erster Linie durch denjenigen Vorgang bestimmt, der mit dem kleinsten Energieaufwand verbunden ist. Für das CuO fällt eine erste in dieser Richtung vorgenommene Abschätzung zugunsten der hier zugrunde gelegten Vorstellungen eines Elektronenüberganges Kation/Kation aus. Für die meisten Ionengitter scheint jedoch der Energieaufwand für diesen Prozeß so hoch zu sein (vgl. hierzu die Tabelle S. 405), daß weder eine thermische Ionisierung noch eine Ionisierung durch sichtbares Licht möglich ist. Ebenso erfordern aber auch die anderen genannten Übergänge in der Regel sehr hohe Energiebeträge; man würde also annehmen, daß unter gewöhnlichen Bedingungen kaum einer der besprochenen Übergänge eintreten kann. Das steht im Einklang mit der Tatsache, daß thermische Eigenhalbleitung, ebenso wie fotoelektrische Ionisierung des störstellenfreien Gitters durch sichtbares Licht, in der Tat recht seltene Erscheinungen sind.

14. *Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität vom Anion.* Wie Fig. 1 zeigt, hat CuO eine beträchtliche Suszeptibilität, während die des CuS nur sehr gering ist. Für die metallische Leitfähigkeit des CuS wurde bereits eine Erklärung gegeben; in diesem Bilde könnte sich also das äußerste Elektron des Cu^{++} -Ions ohne besonderen Energieaufwand frei durch das Gitter bewegen. Das bedeutet in der Einelektronendarstellung eine ver-

hältnismäßig große Bandbreite. Infolgedessen werden sich die Spins dieser Elektronen wie im Paulischen temperaturunabhängigen Paramagnetismus verhalten.

In ähnlicher Weise scheint das früher erwähnte Absinken des μ_{eff} bei MnTe zu erklären zu sein¹⁾. Magnetische Untersuchungen²⁾ der Verbindungen der Übergangselemente ergaben, daß das μ_{eff} ihrer zweiwertigen Sulfide ausnahmslos um mehr als ein Bohrsches Magneton tiefer liegt als das ihrer zweiwertigen Salze (Fig. 18). Man kann annehmen, daß das stärker polarisierbare S^{--} -Anion jedenfalls den Potentialwall zwischen den

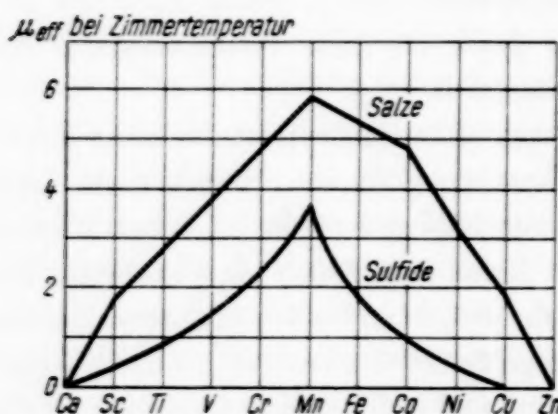


Fig. 18. μ_{eff} der Salze und Sulfide der Übergangselemente bei Zimmertemperatur (nach H. Haraldsen u. W. Klemm).

Kationen im Sulfid stets niedriger macht als in den Salzen. Das hat eine stärkere Wechselwirkung der Elektronen benachbarter Kationen zur Folge, so daß das für die Spinwechselwirkung maßgebende Austauschintegral bei den Sulfiden einen größeren Wert annimmt. Die qualitative Bedeutung der Größe des Absolutwertes des Austauschintegrals wurde bereits im Abschnitt 8 diskutiert und man erkennt aus den Fig. 11a und 11b, daß

ein negativ größeres Austauschintegral bei gegebener Temperatur eine kleinere Suszeptibilität bewirkt als bei Stoffen mit negativ kleinerem Austauschintegral. Es scheint also die durchweg kleinere Suszeptibilität der Sulfide auf den Einfluß des Anions und zwar insbesondere auf seine Polarisierbarkeit zurückführbar zu sein.

Zusammenfassung. Die Anwendung der bisherigen elektronentheoretischen Vorstellungen auf die Leitfähigkeit und die magnetische Suszeptibilität des CuO ergibt Widersprüche. Das wurde zum Anlaß einer kritischen wellenmechanischen Untersuchung des Verhaltens der Elektronen in Ionenkristallen genommen. Es ergab sich, daß für das magnetische Verhalten die durch ein Austauschintegral zu bestimmenden wellenmechanischen Wechselwirkungen, für das elektrische Verhalten dagegen die Coulomb-

¹⁾ Auch MnTe hat eine bedeutend höhere Leitfähigkeit als die anderen homologen Verbindungen. Vgl. Ch. F. Squire, Phys. Rev. **56**, 960, 1939. — ²⁾ H. Haraldsen u. W. Klemm, ZS. f. anorgan. u. allgem. Chem. **220**, 183, 1934.

Kräfte zwischen den Elektronen wesentlich sind. So findet der Temperaturgang der Suszeptibilität bei den Cupri-Verbindungen seine Erklärung durch Betrachtung eines antiferromagnetischen Grundzustandes; es gelingt, aus dem Austauschintegral den Anfangsgang des Paramagnetismus dieser Verbindungen bei tiefen Temperaturen zu berechnen und die Parameter dieses Tieftemperaturgesetzes mit denen des Curie-Weißschen Gesetzes für hohe Temperaturen zu vergleichen. Zur Leitfähigkeit tragen die magnetisch angeregten Terme jedoch noch nichts bei; die für die Leitfähigkeit maßgebenden Terme sind vielmehr infolge der behinderten Ausweichmöglichkeit der Elektronen an den Nachbarionen aus der Schrödinger-Gleichung eines N-Muldenproblems mit vertiefter Zentralmulde zu berechnen und führen erst in wesentlich höheren Energietermen zu leitenden Zuständen. Die zur Erreichung dieser Terme zu überwindende „innere Ionisierungsenergie“ wurde auf Grund eines allgemeinen Ansatzes insbesondere für CuO theoretisch abgeschätzt¹⁾ und mit der Erfahrung nicht im Widerspruch stehend gefunden. Die Elektronen der Anionen sind bei Stoffen dieser Art weder an den magnetischen noch den elektrischen Anregungsvorgängen beteiligt; sie beeinflussen nur mittelbar die innere Ionisierungsarbeit durch die Polarisierbarkeit des Anions. In einem Schlußabschnitt wurden schließlich die entwickelten Vorstellungen allgemein auf Ionenkristalle angewandt und an weiteren Beispielen bestätigt.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. W. Schottky für die Anregung zu dieser Arbeit und viele ausführliche Diskussionen sowie Herrn Prof. M. v. Laue meinen aufrichtigen Dank aussprechen. Auch Herrn Dr. B. Mrowka bin ich für Diskussionen, Herrn Prof. W. Jost und Herrn Dr. H. Jensen für briefliche Aufklärungen verpflichtet. Ganz besonders gebührt mein Dank der Siemens & Halske AG., die mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit in ihrer wissenschaftlichen Abteilung durchzuführen.

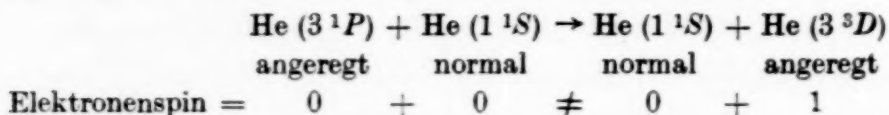
¹⁾ Wegen der Ausführung dieser Rechnungen, die im 11. Abschnitt nur angedeutet sind, vgl. die ungekürzte Berliner Dissertation des Verf., Berlin 1940.

Versuche über Helium-Fluoreszenz und über die Gültigkeit des Spinerhaltungssatzes bei Stößen zweiter Art von angeregten mit normalen Helium-Atomen.

Von R. Wolf*) und W. Maurer in Darmstadt.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Januar 1940.)

In Fortsetzung einer früheren Arbeit werden Fluoreszenzversuche an normalen He-Atomen beschrieben. Wie auf Grund der Auswahlregeln zu erwarten, tritt in Fluoreszenz — jedenfalls bei kleinen Heliumdrucken — nur die Hauptserie des Singulettsystems auf. Mit größer werdendem Heliumdruck treten außerdem weitere Singulett- und Triplettlinien auf. In einer eingehenden Diskussion wird gezeigt, daß die Ausgangsterme dieser zusätzlichen Linien durch Stöße zweiter Art zustande kommen, z. B. nach dem Schema:



die He (3^1P)-Terme entstehen dabei im Zusammenhang mit der Fluoreszenzerscheinung. Bei Stößen zweiter Art obigen Schemas ändert sich beim Stoß der gesamte Elektronenspin beider Stoßpartner um den Wert $1 \cdot \frac{h}{2\pi}$. Nach dem von Wigner ausgesprochenen Spinerhaltungssatz sollten solche Stöße praktisch verboten sein. Die Gültigkeit des Spinerhaltungssatzes wird an Hand der Ergebnisse besprochen.

A. Einleitung und Problemstellung.

In mehreren Arbeiten sind Fluoreszenzerscheinungen bei Helium beschrieben worden. Bei den Versuchen von Paschen¹⁾ und Mc Curdy²⁾ handelt es sich um Absorption und Emission von sichtbarem und ultravioletttem Licht durch angeregte Heliumatome. Durch eine schwache Glimmentladung in Helium wurden angeregte Heliumatome erzeugt und mit Linien des He-Spektrums bestrahlt. Paschen¹⁾ beobachtete eine sehr starke Absorption der He-Linien $\lambda = 20582$ ($2^1P - 2^1S$) und $\lambda = 10830$ ($2^3P - 2^3S$) und zeigte, daß $\lambda = 10830$, nicht aber $\lambda = 20582$ vom absorbierenden He-Gas vollständig reemittiert wird. Wir wissen heute, daß $\lambda = 10830$ eine echte Resonanzlinie ist, nicht dagegen $\lambda = 20582$, wie aus dem Helium-Termschema in Fig. 6 hervorgeht. Mc Curdy²⁾ beobachtete ähnliches für die zweiten Glieder der beiden Hauptserien. Er fand, daß angeregte He-Atome die Linien $\lambda = 5016$ und $\lambda = 3888$ stark absorbieren;

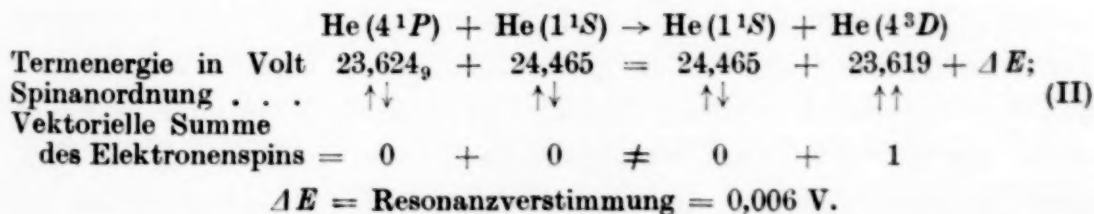
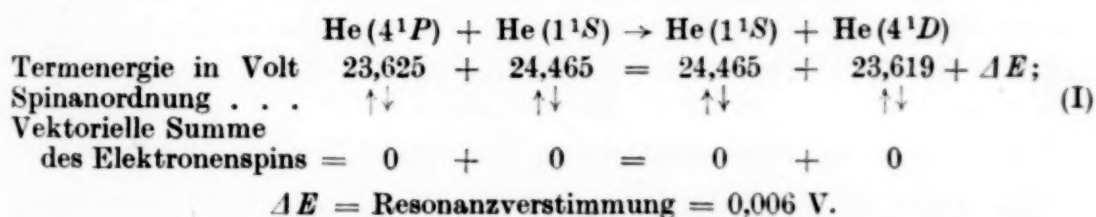
*) D 87.

¹⁾ F. Paschen, Ann. 45, 625, 1914. — ²⁾ W. H. Mc Curdy, Phil. Mag. 2, 529, 1926.

in Fluoreszenz trat, wie auf Grund des He-Termschemas zu erwarten, nur $\lambda = 3888$ auf. Auch Glieder der 1. Nebenserien des Singulett- und Triplett-systems zeigten geringe Absorption.

Fluoreszenzversuche mit im Grundzustand befindlichen He-Atomen sind deshalb schwieriger als die oben beschriebenen mit angeregten Atomen, weil die Resonanzlinien des normalen Atoms weit im Ultraviolett bei etwa 600 \AA liegen. Da alle bekannten — zum Aufbau einer Fluoreszenz-apparatur brauchbaren — Stoffe diese Linien stark absorbieren, muß die Fluoreszenz anregende Strahlung im Fluoreszenzraum selbst erzeugt werden.

Lees, Skinner ¹⁾ und Maxwell ²⁾ haben bei Lichtanregungsversuchen durch Elektronenstoß in Helium gefunden, daß nicht nur im Elektronenstrahl selbst, sondern auch in der Umgebung eines scharf ausgeblendeten Elektronenstrahls gewisse He-Linien auftreten. Maurer und Wolf ³⁾ wiederholten diese Versuche mit einer wesentlich verbesserten, lichtstärkeren Apparatur. Sie deuteten die in der Umgebung des Elektronenstrahls auftretenden Linien in Übereinstimmung mit Lees und Skinner und im Gegensatz zu Maxwell als eine Fluoreszenzerscheinung *normaler* Heliumatome. Die stärksten Linien in den beobachteten He-Fluoreszenzspektren waren damit erklärbar, nicht aber andere, schwächere He-Singulett- und Triplettlinien. Zur Erklärung dieser schwächeren Linien nahmen Lees und Skinner sowie Maurer und Wolf an, daß — als ein Nebenergebnis der Fluoreszenzerscheinung — gewisse Stöße zweiter Art zwischen angeregten und normalen He-Atomen vorkommen nach dem Schema:



Bei den Stößen zweiter Art nach (II) ändert sich der Elektronenspin um $1 \cdot h/2\pi$. Da solche Stöße nach dem Wignerschen Spinerhaltungssatz

¹⁾ J. H. Lees u. H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 186, 1932. — ²⁾ L. R. Maxwell, Journ. Franklin. Inst. **214**, 533, 1932. — ³⁾ W. Maurer u. R. Wolf, ZS. f. Phys. **92**, 100, 1934.

satz¹⁾ sehr selten sein sollten, ist die Existenz und die Häufigkeit dieser Stöße zweiter Art von besonderem Interesse.

Der Wignersche Spinerhaltungssatz¹⁾ gilt allerdings nicht exakt, wie z. B. der Satz von der Erhaltung des Drehimpulses bei abgeschlossenen Systemen. Denn wegen der Kräfte zwischen Spin und Atomrumpf ist der Elektronenspin nur näherungsweise als ein abgeschlossenes System zu betrachten. Ein Maß für diese Kräfte ist die Multiplettaufspaltung. Erfahrungsgemäß wächst diese mit der Ordnungszahl und der Hauptquantenzahl. Sie ist am kleinsten für Helium in möglichst tiefen Anregungszuständen. Hiernach sollte der Spinerhaltungssatz also am ehesten für Stöße zwischen normalen und niedrig angeregten Heliumatomen gelten. Man sollte erwarten, daß die Stöße zweiter Art nach (II) wesentlich seltener sind als diejenigen nach (I).

Diese Arbeit wurde unternommen mit dem Ziel, 1. das Vorkommen von Stößen zweiter Art zwischen angeregten und normalen He-Atomen nach (I) und (II) sicherzustellen und 2. durch Intensitätsmessungen im Fluoreszenzspektrum die Gültigkeit des Spinerhaltungssatzes zu untersuchen.

Untersuchungen über die Gültigkeit des Spinerhaltungssatzes bei Stößen sind verschiedentlich²⁾ unternommen worden. Bei der Deutung aller dieser Versuche treten aber gewisse Schwierigkeiten auf. Es ließ sich nämlich die Mitwirkung von z. B. metastabilen Atomen bei den diskutierten Stoßprozessen nicht ausschließen. Durch Stoß zweiter Art von metastabilen He-Atomen mit normalen können Tripletlinien ohne eine Verletzung des Spinerhaltungssatzes entstehen. Im Gegensatz zu den bisherigen Arbeiten treten in dieser Arbeit solche Deutungsschwierigkeiten nicht auf.

B. Versuchsanordnung und Methodisches.

Zu den Versuchen wurde die in Fig. 1 wiedergegebene Anordnung benutzt. Sie weicht nur in technischen Einzelheiten von unserer früheren Versuchsanordnung ab³⁾. Das ganze Rohrsystem bestand aus Messing und war vakuumdicht verlötet. Von der Oxydkathode *K* floß ein Elektronenstrom von 0,5 bis 2,0 Amp. waagrecht nach links. In Richtung des Elektronenstrahles erzeugten die beiden eingezeichneten Magnetspulen ein Feld von etwa 1000 Gauß. Der durch das Magnetfeld stark gebündelte Elektronenstrahl regte das He unter dem Spalt *S* zu intensiver Licht-

¹⁾ E. Wigner, Nachr. der Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1927, S. 379. —

²⁾ Man vgl. den Bericht von W. Maurer, Phys. ZS. **38**, 161, 1939. —

³⁾ W. Maurer u. R. Wolf, ZS. f. Phys. **92**, 100, 1934.

ausstrahlung an. Ein Teil dieses He-Lichtes trat durch die Spalte *S* senkrecht nach oben in den Beobachtungsraum (s. punktierter Kreis) ein. Die Leuchterscheinungen im Beobachtungsraum konnten von vorne durch ein Quarzfenster spektroskopiert werden. Zur Vermeidung von Streulicht befand sich hinter der mit einem punktierten Kreis angegebenen Stelle eine Lichtfalle nach Wood. Das Elektronenstoßleuchten konnte durch ein Fenster von unten her beobachtet werden. Die ganze Anordnung wurde von Helium dauernd

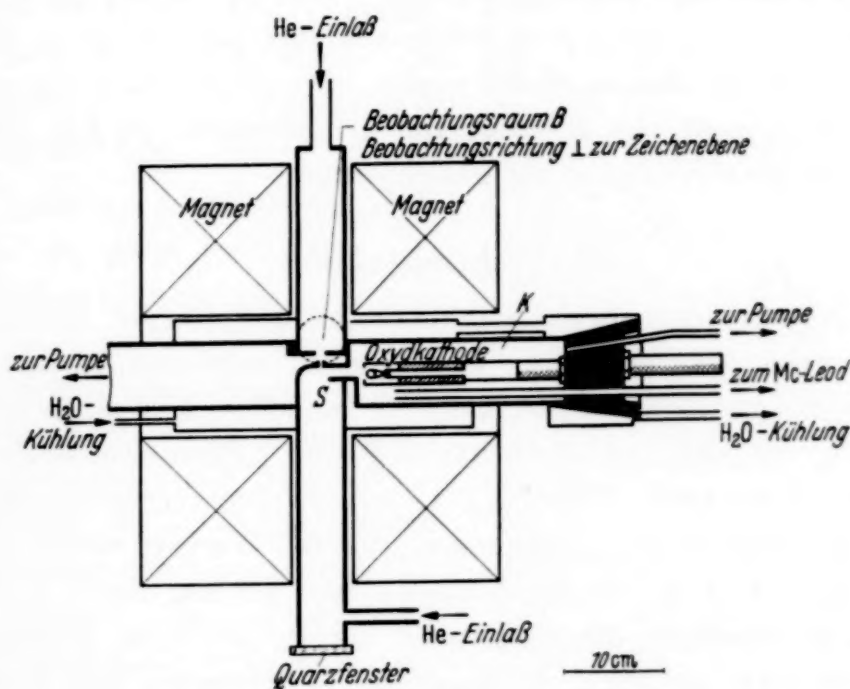


Fig. 1. Versuchsanordnung.

durchströmt. Die beiden Einlaßstellen sowie die Pumpansätze sind aus Fig. 1 ersichtlich. Wie Fig. 1 zeigt, war der Gasstrom so geleitet, daß die an der Oxydkathode freiwerdenden Fremdgase von dem gegen die Kathode strömenden Helium fortgespült wurden. Hierdurch wurde eine solche Reinheit des Heliums erreicht, daß sich im Elektronenstoßleuchten unter dem Spalt *S* spektroskopisch keine Verunreinigungen nachweisen ließen. Das abgepumpte Helium wurde durch ein Magnesiumrohr¹⁾ und über tiefgeköhlter Absorptionskohle gereinigt und der Apparatur wieder zugeführt. Der He-Druck im Beobachtungsraum und im Kathodenraum konnte unabhängig voneinander eingestellt und mit je einem Manometer nach McLeod gemessen werden.

Bei eingeschaltetem Elektronenstrom war im Beobachtungsraum senkrecht nach oben in Richtung der Spalte *S* ein schwacher, grüner Strahl

¹⁾ W. Weizel, ZS. f. phys. und chem. Unterricht 1938.

sichtbar. Seine spektroskopische Untersuchung und Deutung war das Ziel dieser Arbeit. Im folgenden soll von ihm als dem „Fluoreszenzstrahl“ gesprochen werden.

Für die spektroskopischen Aufnahmen wurde der kleine, lichtstarke Spektrograph des Darmstädter Instituts verwandt (Öffnungsverhältnis 1:0,9; eine asphärische Linse mit 40 mm Durchmesser). Das photographisch-photometrische Verfahren, nach dem die Intensitätsmessungen erfolgten, wurde bereits früher¹⁾ beschrieben. Der zur meßbaren Abschwächung der Spektren verwandte Graukeil war für die in Betracht kommenden Wellenlängen geeicht worden. Die Bestimmung der relativen Lichtempfindlichkeit von Spektrograph + Photoplatte geschah mit einer Wolframbandlampe bekannter Farbtemperatur.

C. Meßergebnisse.

Zur Klärung des im Beobachtungsraum auftretenden „Fluoreszenzstrahles“ wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, deren Ergebnis im folgenden geschildert werden soll. Es handelt sich in allen Fällen um Messungen der relativen Intensität der vom „Fluoreszenzstrahl“ ausgesandten He-Linien. Unter den verschiedensten Versuchsbedingungen wurden spektroskopische Aufnahmen gemacht. Variiert wurde u. a. der Elektronenstrom von der Oxydkathode zum unteren Spalt *S*, die Beschleunigungsspannung der Elektronen, der He-Druck im Beobachtungsraum und durch geeignete Maßnahmen die Intensität und Zusammensetzung des He-Lichtes, welches durch die Spalte *S* in den Beobachtungsraum eintrat. Da in der Diskussion in Abschnitt D auf einige der früher bereits veröffentlichten Versuche eingegangen werden muß, soll zuerst deren Ergebnis noch einmal kurz dargestellt werden. Im Anschluß hieran werden neue Versuche mitgeteilt. Die eigentliche Diskussion erfolgt in Abschnitt D.

I. Ältere Versuche¹⁾.

1. Die spektrale Zusammensetzung des „Fluoreszenzstrahles“. Aus den in Fig. 2 wiedergegebenen Aufnahmen geht hervor, daß die Glieder der ¹H. S. mit überwiegender Intensität auftreten. Daneben sind schwächere Singulett- und Triplettlinien vorhanden. Diese letzteren sollen weiterhin als „unerwartete Linien“, abgekürzt „u. L.“, bezeichnet werden. Der Grund hierfür wird weiter unten klar werden. Zum Vergleich enthält Fig. 2 auch einige Aufnahmen des Elektronenstoßleuchtens unter dem Spalt *S*.

¹⁾ W. Maurer u. R. Wolf, ZS. f. Phys. **92**, 100, 1934.

2. *Der Kondensatorversuch.* In den Beobachtungsraum der früheren Versuchsanordnung war ein Plattenkondensator so eingebaut worden, daß der Fluoreszenzstrahl senkrecht zu einem elektrischen Felde von bis zu 330 Volt/cm verlief. Ein Einfluß dieses Feldes auf die Gestalt des Strahles und die Intensitätsverteilung im Strahl war visuell und spektroskopisch nicht feststellbar.

3. *Auftreten von Grenzkontinuen im Elektronenstoßleuchten.* Solche waren trotz der großen Ionen- und Elektronendichte unter dem Spalt S nicht nachweisbar.

4. *Filterung des Elektronenstoßleuchtens mit einer Quarzplatte.* In halber Höhe des Beobachtungsraumes war quer zum Strahl eine 1 mm dicke Quarzplatte angebracht worden. Diese absorbierte vom Elektronenstoßleuchten nur die Glieder der ultravioletten $^1H.S.$ Fig. 3 enthält einige der seinerzeit erhaltenen Spektralaufnahmen. Ohne Quarzplatte hätten die Spektrallinien bis zur oberen punktierten Linie in der 60 min-Aufnahme der Fig. 3 gereicht. Die Punkte und der waagerechte Strich in der Mitte der Aufnahmen sind das Fluoreszenzleuchten der Quarzplatte selber. Infolge der Filterung der Fluoreszenz anregenden Strahlung mit der Quarzplatte ist also der Fluoreszenzstrahl oberhalb der Quarzplatte vollständig verschwunden. Auch auf überbelichteten Aufnahmen trat oberhalb der Platte keine einzige Linie mehr auf.

5. *Anregungsfunktionen der Linien* $\lambda = 5016$ ($3^1P - 2^1S$) und $\lambda = 3964$ ($4^1P - 2^1S$) im Elektronenstoßleuchten und in Fluoreszenz. Die Beschleunigungs- und die Spaltweite des Beobachtungsraumes waren 10 cm und 0,5 mm.

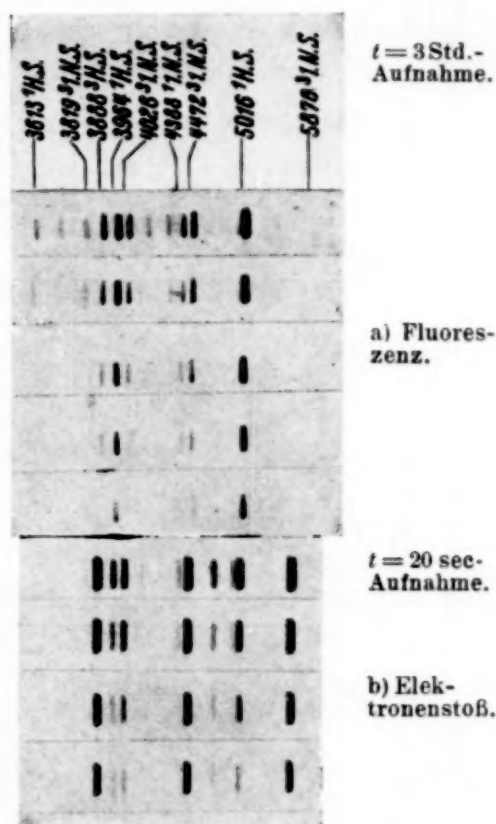


Fig. 2. Aufnahmen des Elektronenstoßleuchtens und der He-Fluoreszenz bei verschiedenen Graukeilstellungen.

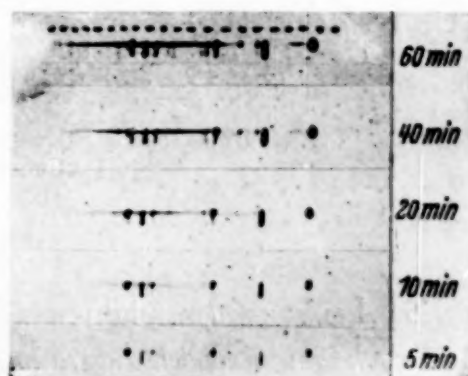


Fig. 3. He-Fluoreszenzaufnahme mit Quarzplatte schräg im Beobachtungsraum B.

.... Bedeutet die obere Grenze der Spektren, die ohne Quarzplatte erhalten worden wären.

Wegen Linienbezeichnung siehe Fig. 2.

gungsspannung der Elektronen wurde zwischen 35 und 80 Volt variiert. Für Elektronenstoß und in Fluoreszenz ergaben sich für $\lambda = 5016$ und 3964 gleiche Anregungsfunktionen.

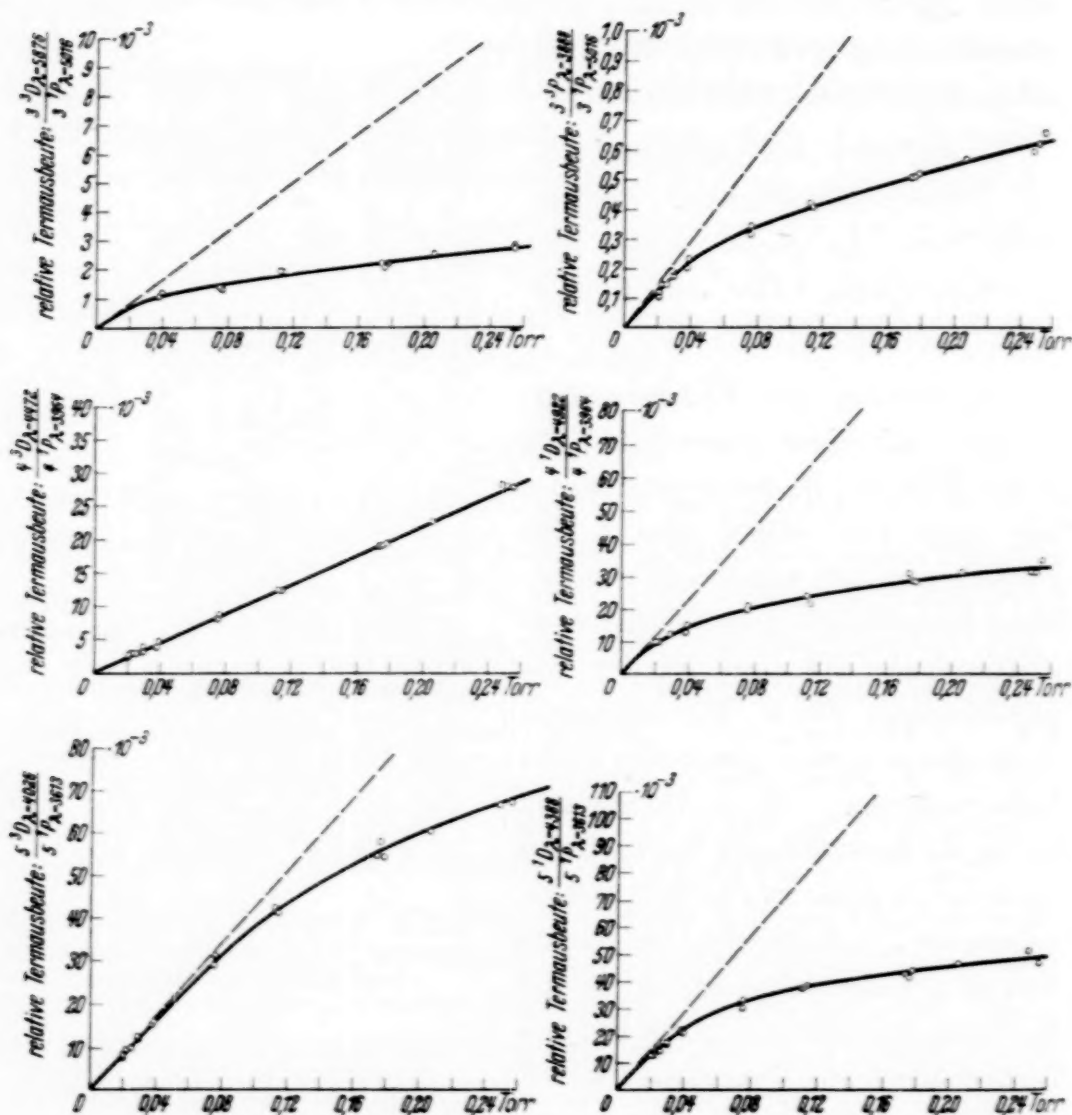


Fig. 4. Druckabhängigkeit der bei der He-Fluoreszenz auftretenden „Unerwarteten Linien“.

II. Neue Versuche.

6. Änderung der relativen Intensität im Fluoreszenzspektrum mit dem He-Druck im Beobachtungsraum. Früher¹⁾ hatten wir bereits gezeigt, daß mit dem He-Druck im Beobachtungsraum sich die Intensitätsverteilung im Fluoreszenzstrahl ändert, und zwar nehmen mit zunehmendem He-Druck die u. L., d. h. die nicht zur $^1\text{H. S.}$ gehörigen Linien gegenüber der $^1\text{H. S.}$

¹⁾ W. Maurer u. R. Wolf, ZS. f. Phys. **92**, 100, 1934.

zu. Diese Druckabhängigkeit wurde neu ausgemessen und nach kleineren Drucken — bis 0,02 Torr — hin erweitert. Aus Intensitätsgründen konnten keine Aufnahmen bei noch kleineren Drucken gemacht werden. Das Ergebnis enthält Fig. 4. Die Kurven zeigen, wie sich die Intensität der einzelnen u. l. relativ zu den Gliedern der $^1\text{H. S.}$ mit gleicher Hauptquantenzahl ändert. Die in unserer ersten Arbeit offen gebliebene, für die Diskussion sehr wichtige Frage nach dem Kurvenverlauf bei kleinen Drucken kann jetzt beantwortet werden. An unserer früheren Meßgrenze biegen die Kurven, wie damals vermutet, nach dem Nullpunkt hin um. Bei genügend kleinem He-Druck steigt die relative Intensität der u. l. also linear mit dem He-Druck an.

7. Änderung der relativen Intensität im Fluoreszenzspektrum mit dem Elektronenstrom. Es wurde dann untersucht, in welcher Weise die Intensität der $^1\text{H. S.}$ im Fluoreszenzspektrum vom Elektronenstrom abhängt. Es ergab sich, wie Fig. 5 zeigt, ein ungefähr linearer Anstieg. Die Werte bei $i = 2,0$ Amp. liegen

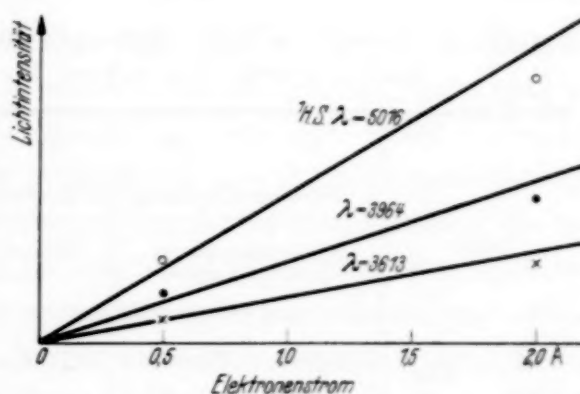


Fig. 5. Abhängigkeit der Intensität der $^1\text{H. S.}$ vom Elektronenstrom.

alle um den gleichen Faktor unter der genauen Geraden. Da bei dem kleinen Strom von $i = 0,5$ Amp. nur der mittlere Teil der Oxydkathodenoberfläche an der Emission beteiligt war, während bei $i = 2,0$ Amp. die ganze Oberfläche der Oxydkathode emittierte, war der Elektronenstrahl bei $i = 2,0$ Amp. wesentlich breiter als bei $i = 0,5$ Amp., und zwar breiter als die Spalte S . Das Elektronenstoßleuchten wurde also bei $i = 2,0$ Amp. durch die Spalte S teilweise ausgeblendet und am Eintritt in den Beobachtungsraum gehindert. So erklärt sich, daß bei $i = 2,0$ Amp. die Meßpunkte um den gleichen Faktor unter der exakten Geraden liegen. Der Anstieg der $^1\text{H. S.}$ mit dem Strom erfolgt also linear; auf keinen Fall liegt ein quadratischer Anstieg vor.

Es wurde dann die relative Energieverteilung der Fluoreszenzlinien für zwei verschiedene Elektronenströme bestimmt, und zwar für $i = 0,5$ Amp. und den viermal größeren Strom von 2,0 Amp. Aus der Energieverteilung erhält man durch Division mit $h \cdot \nu$ das Verhältnis der Zahl der ausgesandten Lichtquanten. Diese Quantenhäufigkeiten würden mit der Zahl der Ausgangsterme der Fluoreszenzlinien übereinstimmen, wenn von jedem Aus-

gangsterm nur die beobachtete Linie ausgehen würde. Das ist bei allen Linien außer bei den Gliedern der $^1\text{H. S.}$ der Fall. Von dem Term z. B. 3^1P ist nicht nur der beobachtete Übergang $\lambda = 5016$ ($3^1P - 2^1S$) möglich, sondern auch der bedeutend stärkere $\lambda = 537$ ($3^1P - 1^1S$). Da die beiden Übergangswahrscheinlichkeiten aus den von Hylleraas¹⁾ für das He-Atom angegebenen Oszillatorenstärken berechnet werden können, ist auch bei alleiniger Kenntnis der sichtbaren $^1\text{H. S.}$ eine Intensitätsbestimmung der 1P -Terme möglich. Tabelle 1 enthält die für zwei Elektronenströme erhaltenen Termausbeuten. Der Wert für 3^1P wurde willkürlich = 100000 gesetzt. Ein Vergleich der Mittelwerte in Spalte VI und VII zeigt, daß die

Tabelle 1. Relative Termausbeute für die Elektronenströme $i = 0,5$ und 2,0 Amp. bei einem He-Druck von 0,217 Torr.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Term	1. Messung	2. Messung	1. Messung	2. Messung	0,5 Amp.	2,0 Amp.	Anstieg um den Faktor
	Elektronenstrom = 0,5 Amp.		Elektronenstrom = 2,0 Amp.		Mittelwerte der 1. und 2. Messungen		
$3^1P_{\lambda} = 5016$	100 000	100 000	100 000	100 000	100 000	100 000	1,00
$3^3P_{\lambda} = 3888$	67,6	67,6	66,2	66,2	67,6	66,2	0,98
$4^1P_{\lambda} = 3964$	5680	6000	5510	5790	5840	5650	0,97
$4^1D_{\lambda} = 4922$	164	171	191	167	167	179	1,03
$4^3D_{\lambda} = 4472$	139	144	130	138	142	134	0,95
$5^1P_{\lambda} = 3613$	852	852	600	663	852	632	0,74
$5^1D_{\lambda} = 4388$	43,9	43,4	30,8	33,6	43,7	32,2	0,74
$5^3D_{\lambda} = 4026$	51,1	52,1	36,2	40,5	51,6	38,4	0,74

Elektronenstromänderung um den Faktor vier nur eine geringfügige Änderung der Termhäufigkeiten dreier Linien hervorgerufen hat. Auf keinen Fall ist eine Vervielfachung einzelner Termhäufigkeiten eingetreten. Oben wurde gezeigt, daß die $^1\text{H. S.}$ in Fluoreszenz mit dem Elektronenstrom linear ansteigt. Dasselbe gilt auch für die u. L., weil nach Tabelle 1 die Termausbeute praktisch unabhängig vom Elektronenstrom ist. Auch die u. L. steigen auf keinen Fall mit dem Elektronenstrom quadratisch an.

Der kleine, konstante Unterschied der Termausbeuten in Spalte VI und VII für die drei Terme mit der Hauptquantenzahl $n = 5$ liegt, wie ein Vergleich der 1. und 2. Messungen zeigt, außerhalb der Fehlergrenze.

¹⁾ E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **106**, 403, 1937.

III. Relative Termorausbeute im Fluoreszenzspektrum bei einem He-Druck von 0,01 Torr.

Der Mittelwert der Spalten VI und VII in Tabelle 1 ist die Termhäufigkeit bei einem He-Druck von 0,217 Torr. Mit Hilfe der Druckabhängigkeitskurven in Fig. 4 kann die Termorausbeute errechnet werden, die sich bei einem He-Druck von 0,01 Torr ergeben hätte. Tabelle 3 enthält das Ergebnis allerdings mit einer weiteren Umrechnung, auf die erst später eingegangen werden soll.

D. Diskussion der Ergebnisse.

1. Nachweis für das Vorliegen von Fluoreszenz an normalen He-Atomen.

Es liegt natürlich der Verdacht sehr nahe, daß der grüne „Fluoreszenzstrahl“ ganz oder teilweise nichts anderes als das Stoßleuchten von gestreuten, schnellen Elektronen ist, welche ja unter dem Spalt *S* reichlich vorhanden sind. Das Magnetfeld in Richtung des Elektronenstrahles war so stark, daß die gestreuten Elektronen zu Kreisen umgebogen wurden, deren Durchmesser 50mal kleiner als der Abstand zwischen den Spalten *S* (= 20 mm) war. Trotzdem war es nicht unmöglich, daß einige wenige Elektronen durch fortgesetzte Reflexion am Gas und an den Spaltwänden in den Beobachtungsraum gelangt waren. Gegen diese Annahme spricht der Kondensatorversuch (s. Abschn. C/2). Durch das elektrische Feld quer zum Strahl hätten alle geladenen Teilchen aus dem Fluoreszenzstrahl abgelenkt werden müssen. Durch das Einschalten des elektrischen Feldes änderten sich die Spektralaufnahmen des Strahles aber nicht. Daraus folgt, daß die Glieder der ¹H. S. wie auch die u. L. nicht von anregenden Stößen von Elektronen oder Ionen herrühren.

Der Quarzplattenversuch (s. Abschn. C/4) zeigt, daß im Fluoreszenzstrahl auch kein Streulicht vorliegt. Da die Quarzplatte alles sichtbare Licht durchläßt, wird durch sie eine eventuelle vorhandene Streuung nicht beeinflusst. Da oberhalb der Platte aber weder Glieder der ¹H. S. noch die u. L. nachzuweisen waren, folgt daraus u. a., daß im Strahl kein Streulicht vorhanden war.

Auf der anderen Seite zeigt der Quarzplattenversuch, daß der „Fluoreszenzstrahl“ an das Vorhandensein der Resonanzserie des He gebunden ist, denn die Quarzplatte absorbiert nur diese. Es liegt deshalb nahe, den fraglichen Strahl als eine Fluoreszenzstrahlung des normalen He-Atoms zu deuten.

An Hand des He-Termschemas in Fig. 6 kann man sich leicht überlegen, wie das Fluoreszenzspektrum des normalen He-Atoms aussehen

sollte. Da normales He nur die ultraviolette Resonanzserie absorbieren kann, können durch Absorption des He-Elektronenstoßspektrums *nur* $1P$ -Terme entstehen. In Fluoreszenz sind dann nur die beiden Serien ($n\,1P \rightarrow 1\,1S$) und ($n\,1P \rightarrow 2\,1S$) zu erwarten. Übergänge von $1P$ - nach $1D$ -Termen kommen praktisch nicht vor. Mit einem Glasspektrographen sollte also

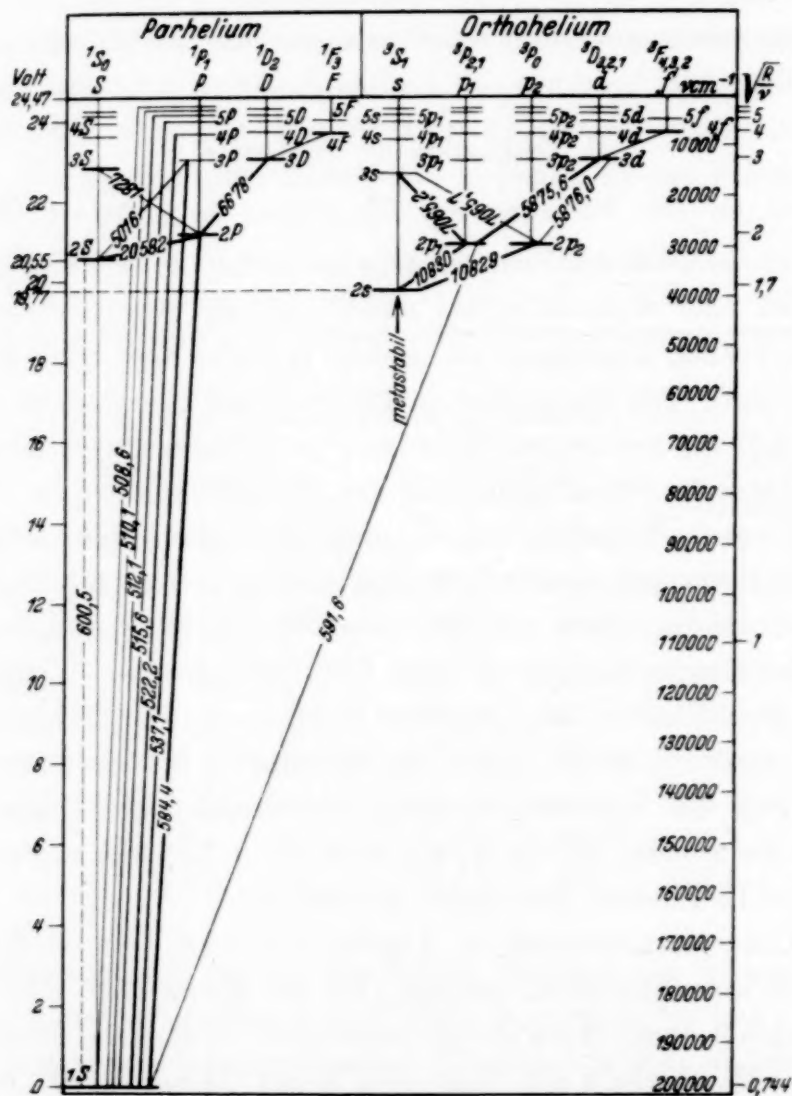


Fig. 6. He-Termschema.

allein die sichtbare Hauptserie des Singulettsystems auftreten. Bei diesen Überlegungen ist die Interkombinationslinie ($2\,3P - 1\,1S$) außer Betracht gelassen worden. Ihre Existenz ist noch unsicher, auf jeden Fall ist ihre Intensität verschwindend klein.

In Übereinstimmung mit dieser Erwartung treten in den Fluoreszenzspektren (s. z. B. Fig. 2) die Glieder der $1H$. S. mit großer Intensität auf. Die übrigen, relativ schwachen Singulett- und Triplettlinien sollten in einem

reinen Fluoreszenzspektrum nicht auftreten. Die Kurven in Fig. 4 zeigen nun, daß mit abnehmendem He-Druck diese „unerwarteten Linien“ gegenüber der $^1\text{H. S.}$ immer mehr an Intensität verlieren. Bei sehr kleinem He-Druck stimmt also das Fluoreszenzspektrum vollkommen mit dem erwarteten überein.

Wenn eine Fluoreszenzerscheinung normaler He-Atome vorliegt, sollte einmal die Intensität der ultravioletten $^1\text{H. S.}$ in Fluoreszenz linear mit dem Elektronenstrom ansteigen, zum anderen sollten die Glieder der ultravioletten $^1\text{H. S.}$ für Elektronenstoß und in Fluoreszenz gleiche Anregungsfunktionen haben, wie man leicht einsieht. Beides ist nach Fig. 5 und Abschn. C/5 der Fall. Die Messungen der Anregungsfunktionen beziehen sich allerdings nicht auf die Glieder der ultravioletten $^1\text{H. S.}$, sondern auf die Linien $\lambda = 5016, 3964$ und 3613 der sichtbaren $^1\text{H. S.}$. Da aber die Übergangswahrscheinlichkeiten von den 1P -Termen nach den Termen 1^1S und 2^1S unabhängig von der Anregungsart sind, haben die Linien der ultravioletten $^1\text{H. S.}$ dieselben Anregungsfunktionen wie die Linien der sichtbaren $^1\text{H. S.}$

Bei großen He-Drucken zeigten die Fluoreszenzlinien auf den Spektralaufnahmen eine starke Intensitätsabnahme längs des Fluoreszenzstrahles nach oben. Diese Abnahme ist aus der starken Absorption der He-Resonanzserie zu erklären. Für den atomaren Absorptionskoeffizienten des He kann man daraus einen Wert von der Größenordnung 10^{-15} abschätzen. Er dürfte eher größer als kleiner sein. Lees und Skinner¹⁾ schließen aus ihren Versuchen auf einen Wert von $2,3 \cdot 10^{-15}$. Theoretisch ergibt sich nach Lees und Skinner ein etwa 40mal größerer Wert. Beim Vergleich der gemessenen und gerechneten Werte ist zu berücksichtigen, daß der gemessene Absorptionskoeffizient durch Selbstumkehr innerhalb der Resonanzlinie kleiner werden kann.

Man könnte nun noch — wie das Maxwell²⁾ getan hat — einwenden, daß eine Fluoreszenzerscheinung an *angeregten* und nicht an normalen He-Atomen vorliegt, wie sie von Paschen³⁾ und Mc Curdy⁴⁾ beschrieben worden ist. Aus der Elektronenstoßentladung waren vielleicht in den Beobachtungsraum angeregte oder metastabile He-Atome hineindiffundiert. Diese hätten dann Träger einer Fluoreszenzerscheinung sein können. In dieser Arbeit ist aber Diffusion von angeregten He-Atomen aus der Elek-

¹⁾ J. H. Lees u. H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 186, 1932. — ²⁾ L. R. Maxwell, Journ. Franklin. Inst. **214**, 533, 1932. — ³⁾ F. Paschen, Ann. **45**, 625, 1914. — ⁴⁾ W. H. Mc Curdy, Phil. Mag. **2**, 529, 1926.

tronenstoßentladung in den Beobachtungsraum kaum anzunehmen, weil solche He-Atome zum geradlinigen Durchlaufen der Strecke zwischen den Spalten S ($= 20$ mm) die rund 1000fache eigene Lebensdauer gebraucht hätten, d. h. längst abgeklungen wären. Anders liegt der Fall für metastabile He-Atome, welche eine sehr viel größere Lebensdauer haben. Man sieht sofort ein, daß die Fluoreszenzintensität metastabiler und angeregter He-Atome mit dem Elektronenstrom quadratisch ansteigen sollte. Gemessen wurde aber ein linearer Anstieg (s. Fig. 5 und Tabelle 1). Weder die Glieder der 1H . S. noch die u. L. können also als das Fluoreszenzleuchten von metastabilen oder angeregten He-Atomen erklärt werden.

Die Erörterungen dieses Kapitels zeigen, daß der in Abschnitt B beschriebene grüne Strahl als Fluoreszenzleuchten normaler He-Atome zu deuten ist. Bei kleinem He-Druck stimmt das beobachtete Fluoreszenzspektrum vollkommen mit dem zu erwartenden überein. Es ist naheliegend, anzunehmen, daß die bei größeren He-Drucken auftretenden „unerwarteten Linien“ sekundären Ursprungs sind. Mit ihrer Deutung befaßt sich das nächste Kapitel.

II. Erklärung der „u. L.“ durch Stoß zweiter Art zwischen 1P -Termen und normalen He-Atomen.

Im vorhergehenden Kapitel ist bereits gezeigt worden, daß auch die u. L. nicht durch Stoßanregung von gestreuten, schnellen Elektronen zustande kommen, noch von Streulicht herrühren. Das ist auch schon wegen der Verschiedenheit der Spektren in Fig. 2 nur zu einem kleinen Bruchteil möglich. Auch können die u. L. wegen ihrer linearen Stromabhängigkeit keine Fluoreszenzerscheinung an angeregten oder metastabilen He-Atomen sein, wie oben schon im Zusammenhang mit der 1H . S. gezeigt wurde.

Die einzige Erklärung, die, wie sich zeigen wird, mit allen Versuchsergebnissen übereinstimmt, ist die Annahme von Stößen zweiter Art zwischen normalen He-Atomen und denjenigen 1P -Termen, welche im Beobachtungsraum durch Absorption der ultravioletten He-Resonanzserie entstehen. Nach Schema I und II können dabei neue Singulett- und Tripletterme entstehen. Da die Energiedifferenz von Termen gleicher Hauptquantenzahl bei He nur wenige mV, d. h. viel weniger als die Energie der thermischen Bewegung beträgt, sind sie energetisch durchaus möglich. Wegen des Resonanzprinzips können praktisch nur Stöße zweiter Art ohne Änderung der Hauptquantenzahl vorkommen.

Die Erklärung der Triplettlinien unter den u. L. durch Stöße zweiter Art widerspricht — wie einleitend gezeigt wurde — dem Wignerschen Spinerhaltungssatz¹⁾. Bevor in eine Diskussion dieser Deutung eingetreten wird, muß deshalb gezeigt werden, daß alle anderen denkbaren Erklärungsmöglichkeiten, welche den Spinerhaltungssatz nicht verletzen, mit dem Beobachtungsmaterial in Widerspruch stehen.

Wegen der großen Ionen- und Elektronendichte unter den Spalten *S* wäre starkes Wiedervereinigungsleuchten und damit das Auftreten von Grenzkontinuen denkbar. Das Grenzkontinuum der ultravioletten ¹H. S. könnte im Beobachtungsraum Photoeffekt an He-Atomen bewirken und die u. L. wären vielleicht das Wiedervereinigungsleuchten der so gebildeten He-Ionen. Genau wie bei Lees und Skinner²⁾ verlief in unserer früheren Arbeit die Suche nach Grenzkontinuen ergebnislos. Der Kondensatorversuch zeigte ferner direkt, daß im Fluoreszenzstrahl keine Ionen wirksam waren. Auf den Spektralaufnahmen mit eingeschaltetem elektrischen Feld hätten die u. L. fehlen oder geschwächt sein müssen, was nicht eintrat.

Trotz des starken Magnetfeldes ist es von vornherein nicht ausgeschlossen, daß thermische Elektronen aus dem Elektronenstrahl in den Beobachtungsraum hineindiffundieren konnten. Beim Zusammenstoß von ¹P-Termen mit thermischen Elektronen können durch einen Austausch von Elektronen entgegengesetzter Spinrichtung Tripletterme entstehen, ohne daß der Spinerhaltungssatz verletzt würde. Bei einer Vervielfachung des Elektronenstromes sollte dann aber die Intensität der u. L. gegenüber den Gliedern der ¹H. S. gleicher Hauptquantenzahl um den Faktor 4 ansteigen, was nach Tabelle 1 durchaus nicht der Fall ist. Die Unveränderlichkeit der Fluoreszenzspektren mit dem Elektronenstrom spricht auch dagegen, daß die u. L. durch Stöße zweiter Art mit metastabilen He-Atomen zustande kommen. Auf welche Weise die metastabilen He-Atome im Beobachtungsraum entstehen, ist dabei gleichgültig. Bei solchen Stößen zweiter Art könnten Tripletterme ohne eine Verletzung des Spinerhaltungssatzes entstehen.

Da die Auswahlregeln in starken elektrischen und magnetischen Feldern ihre strenge Gültigkeit bekanntlich verlieren, wäre es denkbar, daß in einem Magnetfeld von 1000 Gauß das Verbot für Aussendung von Interkombinationslinien nicht mehr streng gilt. Durch Absorption von Interkombinationslinien hätten dann im Beobachtungsraum Tripletterme entstehen können.

¹⁾ E. Wigner, Nachr. der Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1927, S. 379. —

²⁾ J. H. Lees u. H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 186, 1932.

Da Lees und Skinner¹⁾ ohne Magnetfeld arbeiteten, aber eine mit diesen Ergebnissen übereinstimmende Intensität der u. L. erhielten, kann dieser Einwand als experimentell ausgeschlossen gelten. Auch wäre bei dieser Erklärung der u. L. die gemessene Druckabhängigkeit in Fig. 4 nur schwer verständlich. Noch ein weiteres mehr qualitatives Ergebnis spricht gegen die Erklärung der Tripletlinien durch starke Interkombinationslinien. Die Linien aller u. L., also nicht nur der $^1\text{H. S.}$, hatten bei größeren He-Drucken auf den Photoplaten keilförmige Gestalt. Oben wurde bereits gesagt, daß die Abnahme der Linienintensität entlang des Fluoreszenzstrahles nach oben auf die starke Absorption der ultravioletten $^1\text{H. S.}$ zurückzuführen ist. Aus der geringen Intensität der u. L. folgt, daß eventuell vorhandene Interkombinationslinien auch nur entsprechend selten ausgesandt werden. Sie sollten deshalb auch einen geringeren Absorptionskoeffizienten als die Glieder der ultravioletten $^1\text{H. S.}$ haben. Die u. L. hätten in diesem Falle nicht keilförmig sein dürfen. Ein Unterschied im Intensitätsabfall der u. L. und der $^1\text{H. S.}$ längs der Linien auf den Spektralaufnahmen war aber nicht festzustellen. Beim Zustandekommen der u. L. durch Stoß zweiter Art ist das verständlich, weil hierbei die u. L. in jedem Volumenelement zur $^1\text{H. S.}$ proportional sein sollten. Denn da der Weg der 1P -Terme innerhalb ihrer Lebensdauer nur rund 0,0001 mm beträgt, kann eine Verwaschung des keilförmigen Bildes der u. L. durch die thermische Bewegung nicht zustande kommen. Auch die Intensitätsverteilung der u. L. untereinander wäre nur schwer verständlich, wenn man sie über Interkombinationslinien deuten wollte. Es wäre ein überwiegend starkes Auftreten der $^3\text{H. S.}$ zu erwarten gewesen, was aber nicht der Fall war. Man könnte auch annehmen, daß die durch Absorption von Interkombinationslinien entstehenden angeregten Terme (und die daraus entstehenden metastabilen Atome) sichtbares Licht absorbierten und wieder aussandten. Dagegen spricht die lineare Abhängigkeit der u. L. vom Elektronenstrom (s. Tabelle 1).

Da der Spinerhaltungssatz bei höheren Hauptquantenzahlen weniger streng gelten sollte als bei den kleinen Werten von $n = 3, 4, 5$, könnte man die u. L. vielleicht durch Stöße zweiter Art bei hohem n erklären. Durch Absorption der ultravioletten $^1\text{H. S.}$ entstehen natürlich auch 1P -Terme mit hohem n . Durch Stöße zweiter Art solcher 1P -Terme könnten dann hochangeregte Tripletterme entstehen, ohne daß ein Verstoß gegen den Spinerhaltungssatz vorläge. Die gemessene Druckabhängigkeit der

¹⁾ J. H. Lees u. H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 186, 1932.

u. L. wäre hierbei verständlich. Diese hochangeregten Terme könnten zum Teil unter Kaskadensprüngen in tiefere Terme übergehen und von diesen die u. L. aussenden. Für diese Erklärung kommen nur die 1P -Terme mit sehr großem n in Betracht. Aus Tabelle 1 und anderen nicht wiedergegebenen Aufnahmen folgt aber, daß der Intensitätsabfall innerhalb der $^1H.S.$ mit steigendem n so stark ist, daß sicher bereits bei $n = 6$ weniger 1P -Terme entstehen, als u. L. beobachtet wurden. Die diskutierte Erklärung ist also aus Intensitätsgründen zu verwerfen.

Damit sind die Möglichkeiten einer Erklärung der u. L. ohne eine Verletzung des Spinerhaltungssatzes unserer Ansicht nach erschöpft. Es bleibt nur noch die Annahme, daß die u. L. durch Stöße zweiter Art nach Schema I und II entstehen.

Falls die u. L. durch Stoß zweiter Art zustande kommen, sollten sie gegenüber den Gliedern der $^1H.S.$ linear ansteigen, weil mit steigendem Druck die Wahrscheinlichkeit für einen Stoß zweiter Art linear zunimmt. Jedenfalls gilt das so lange, als die Zahl der Stöße zweiter Art klein ist im Vergleich zur Zahl der vorhandenen 1P -Terme. Diese Voraussetzung ist hier nach Tabelle 1 erfüllt. Fig. 4 gibt an, wie sich die Intensität der einzelnen u. L. mit dem He-Druck ändert. Die Intensität wurde jeweils auf das Glied der $^1H.S.$ mit gleicher Hauptquantenzahl bezogen. Wie man sieht, ist bei genügend kleinen Drucken die erwartete Linearität vorhanden. Dieses Ergebnis bildet eine starke Stütze für die Deutung der u. L. durch Stöße zweiter Art.

Bei größeren He-Drucken weichen die Kurven der Fig. 4 zum Teil sehr stark vom linearen Verlauf ab. Hierfür kann eine zwanglose Erklärung gegeben werden. Die Stöße zweiter Art können natürlich auch wieder in umgekehrter Richtung verlaufen oder es können die nach I und II gebildeten He-Terme durch andere Stöße zweiter Art in neue Terme übergehen. Die Ordinatendifferenz der Tangente an die Druckkurven für $p \rightarrow 0$ (s. punktierte Linien in Fig. 4) und der gemessenen Kurve ist gleich der Zahl der Terme, die durch umgekehrte (und eventuell andere) Stöße zweiter Art und nicht durch Ausstrahlung einer He-Linie in den Grundzustand übergehen. Bei der Messung ergibt sich also deshalb keine Gerade, weil die gemessenen Spektrallinien nur zum Teil ein Maß für die durch Stoß zweiter Art gebildeten Terme sind. Falls der durch umgekehrte Stöße zweiter Art eintretende Verlust bestimmbar wäre, würde die eingezeichnete punktierte Gerade gemessen werden. Diese Gerade gibt also die Zahl der tatsächlich entstehenden Terme an. Da die Wahrscheinlichkeit, einen Stoß zweiter Art zu machen, von der sehr kleinen Lebensdauer der 1P -Terme abhängt,

geht nur ein kleiner Bruchteil der 1P -Terme in neue Terme über. Die Bestimmung der absoluten Ordinatenwerte in Fig. 4 ergibt sich aus den Werten der Tabelle 1. Bei einem He-Druck von 0,1 Torr gehen z. B. nur $4,2\text{‰}$ der 3^1P -Terme in 3^3D -Terme über.

Es erscheint nun im ersten Moment kaum verständlich, daß nach Fig. 4 mehr als die Hälfte der 3^3D -Terme durch einen Stoß in umgekehrter Richtung wieder in 3^1P -Terme übergehen soll. An dieser Stelle muß aber berücksichtigt werden, daß die Zahl der umgekehrten Stöße nicht nur von dem in beiden Richtungen wahrscheinlich gleichen Wirkungsquerschnitt, sondern ebenso von der Lebensdauer der $^1D, ^3D, \dots$ -Terme abhängt. In Tabelle 2 sind für eine Reihe von Termen Lebensdauern angegeben

Tabelle 2. Lebensdauer angeregter He-Atome in Einheiten von 10^{-9} sec.

$n =$	1P	3P	1D	3D
3	0,6	37,0		76,0
4	1,4		7,0	16,5
5	2,5		31,5	32,5

worden. Sie wurden aus den von Hylleraas¹⁾ berechneten Oszillatorenstärken für das He-Atom ausgerechnet. Man sieht nun, daß z. B. der Ausgangsterm 3^3D der $\lambda = 5876$ eine 130mal größere Lebensdauer hat als der Ausgangsterm 3^1D der $\lambda = 5016$. Damit hat der 3^3D -Term eine entsprechend größere Möglichkeit, umgekehrte Stöße zweiter Art zu machen. In roher Näherung erhält man den Bruchteil $4,2 \cdot 10^{-3} \cdot 130 \approx 0,5$. Das ist aber gerade der Bruchteil, um den die gemessene Druckkurve der $\lambda = 5876$ bei 0,1 Torr unter der theoretischen Geraden liegt. Ähnlich kann die nicht-lineare Druckabhängigkeit auch der anderen Linien aus den Lebensdauern der Terme angenähert quantitativ erklärt werden.

Auffällig bleibt noch die sehr verschiedene Druckabhängigkeit innerhalb der Serie ($n^3D - 2^3P$). Die Linie $\lambda = 5876$ zeigt eine starke, $\lambda = 4472$ praktisch keine und $\lambda = 4026$ eine mittlere Druckabhängigkeit. Man kann auch diese Unstetigkeit innerhalb einer Serie aus der genau entsprechenden Änderung der Lebensdauer der 3-, 4- und 5^{3D}-Terme verstehen. Die Linie $\lambda = 5876$ hat den Ausgangsterm mit der größten Lebensdauer; dementsprechend zeigt sie die größte Druckabhängigkeit. Die Linie $\lambda = 4472$ mit dem Ausgangsterm der kleinsten Lebensdauer hat die schwächste Druckabhängigkeit und $\lambda = 4026$ liegt in bezug auf Lebensdauer und Druck-

¹⁾ E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **106**, 403, 1937.

abhängigkeit in der Mitte. Bei dieser Überlegung ist vorausgesetzt, daß die Wirkungsquerschnitte der Stöße zweiter Art für $n = 3, 4$ und 5 etwa gleich sind bzw. sich stetig ändern. Unter Berücksichtigung der ungleichen Lebensdauern der 1P -Terme ist das nach Fig. 4 anzunehmen.

Da die Häufigkeit der umgekehrten Stöße zweiter Art abhängig ist 1. von der bereits druckabhängigen Zahl der Ausgangsterme und 2. wiederum vom He-Druck, ist für sie eine quadratische Druckabhängigkeit zu erwarten. Voraussetzung ist hier wieder wie oben, daß die Abnahme der $^1D, ^3D, \dots$ -Terme durch umgekehrte Stöße zweiter Art klein ist gegenüber der Gesamtzahl der $^1D, ^3D, \dots$ -Terme. Da diese Voraussetzung hier nach Fig. 4 nicht mehr erfüllt ist, sollten die Ordinaten der Differenzfläche zwischen Kurve und Nullpunktstangente nicht mit p^2 , sondern mit einer geringeren Potenz ansteigen. So erklärt sich der bei einigen He-Linien fast waagerechte Verlauf der Druckkurven bei hohem Druck. Das ist auch der Grund dafür, daß Lees und Skinner keine Druckabhängigkeit fanden. Auch diese Abweichungen von einem Anstieg der Differenzfläche mit p^2 sind quantitativ verständlich, wie eine Rechnung zeigte.

Die in Fig. 4 enthaltene relative Druckabhängigkeit der u. L. ist also vollständig verständlich, wenn man die u. L. durch Stöße zweiter Art nach Schema I und II deutet. Die oben beschriebene mannigfache Übereinstimmung zwischen Experiment und Erwartung dürfte kaum Zufall sein.

Der in Tabelle 1 enthaltene Vergleich der TermAusbeuten für die beiden Elektronenströme $i = 0,5$ und $i = 2,0$ Amp. ist jetzt verständlich. Bei der Erklärung der u. L. durch Stöße zweiter Art ist zu erwarten, daß die Intensitätsverteilung aller Linien mit gleicher Hauptquantenzahl vom Elektronenstrom unabhängig ist. Denn bei konstantem He-Druck entstehen aus den 1P -Termen immer die gleichen Bruchteile anderer Terme. Die in Tabelle 1, Spalte VIII eingetragenen Verhältniszahlen zeigen, daß innerhalb der Termgruppen mit gleicher Hauptquantenzahl die Intensitätsverhältnisse bis auf wenige % konstant geblieben sind. Besonders aufschlußreich ist das Verhalten der drei Terme mit $n = 5$. Beim Übergang vom Elektronenstrom $i = 0,5$ zu $i = 2,0$ Amp. hat sich allem Anschein nach die Intensitätsverteilung innerhalb der ultravioletten $^1H. S.$ im Elektronenstoßleuchten verändert, und zwar die Linie $\lambda = 516$ ($5^1P - 1^1S$) relativ zu $\lambda = 537$ und $\lambda = 522$ um den Faktor $0,74$. Wie zu erwarten, haben die aus dem Term 5^1P entstehenden Terme 5^1D und 5^3D sich um den genau gleichen Betrag geändert. Dieses zufällige Ergebnis demonstriert deutlich den Entstehungsmechanismus der u. L. durch Stöße zweiter Art.

Diskussion der relativen Termausbeuten bei den Stößen zweiter Art, insbesondere in Hinblick auf den Spinerhaltungssatz. Die in Tabelle 1 angegebenen Termausbeuten beziehen sich auf einen He-Druck von 0,217 Torr. Unter Benutzung der Druckabhängigkeitskurven in Fig. 4 wurden diese

Tabelle 3. Relative Termausbeute der Stöße zweiter Art bei einem He-Druck von 0,01 Torr.

I	II	III	IV	V	VI
Ausgangs- term	Endterm	Ausbeute, bezogen auf 100 000 1P -Terme	Wirkungs- querschnitt, in Vielfachen des gaskinetischen	Resonanz- verstimmung in e-Volt	Verhältnis $^1D/^3D$
$3\ ^1P_{\lambda} = 5016$	$3\ ^3P_{\lambda} = 3888$	7,3	1,4	0,079	4,67 ($\cdot 3 = 14,0$)
	$3\ ^3D_{\lambda} = 5876$	42,1	8	0,013	
$4\ ^1P_{\lambda} = 3964$	$4\ ^1D_{\lambda} = 4922$	540	45	0,006	
	$4\ ^3D_{\lambda} = 4472$	110	10	0,006	
	$4\ ^1S_{\lambda} = 5047$	< 25	< 2	0,068	
	$4\ ^3S_{\lambda} = 4713$	< 9	< 1	0,148	
$5\ ^1P_{\lambda} = 3613$	$5\ ^1D_{\lambda} = 4388$	710	34	0,003	1,87 ($\cdot 3 = 5,6$)
	$5\ ^3D_{\lambda} = 4026$	380	18	0,003	
	$5\ ^1S_{\lambda} = 4437$	< 20	< 1	0,034	
	$5\ ^3S_{\lambda} = 4120$	< 13	< 0,6	0,071	

Werte umgerechnet auf einen He-Druck von 0,01 Torr. Bei diesem Druck finden praktisch keine Stöße zweiter Art in umgekehrter Richtung statt. Für jede Hauptquantenzahl wurde dann die Zahl der 1P -Terme willkürlich = 100 000 gesetzt. Tabelle 3 enthält in Spalte III die so erhaltenen Stoßausbeuten. Aus diesen Zahlen kann man leicht über die in Tabelle 2 enthaltenen Lebensdauern der 1P -Terme und unter Benutzung der bekannten Werte für die mittlere thermische Geschwindigkeit und die freie Weglänge der He-Atome den Wirkungsquerschnitt der Stöße zweiter Art in Vielfachen des gaskinetischen Querschnitts ausrechnen. Man erhält so die Werte der Spalte IV.

Diese Werte sollten nun abhängen 1. von den verschiedenen Resonanzverstimmungen, vielleicht auch von einer Änderung der Nebenquantenzahl beim Stoß und 2. vom Spinerhaltungssatz.

Abhängigkeit der Stoßausbeute von der Resonanzverstimmung. Ein Vergleich der Termausbeuten mit den zugehörigen Resonanzverstimmungen zeigt, daß die Ausbeute ganz allgemein um so größer ist, je kleiner die Resonanzverstimmung ist, was man nach dem sogenannten Resonanzprinzip erwarten sollte. Die Ausbeute z. B. an 3D -Termen nimmt mit wachsendem n

d. h. abnehmender Resonanzverstimmung, stetig zu; andererseits sind die kleinen Ausbeuten an 3S -Termen in Anbetracht der sehr großen Resonanzverstimmungen verständlich. Dasselbe gilt für die große Ausbeute an 1D -Termen und die im Vergleich dazu kleine Ausbeute an 1S -Termen. Auffällig ist, daß bei $n = 5$ die Ausbeute an 1D -Termen gegenüber $n = 4$ etwas zurückgegangen ist, trotzdem bei $n = 5$ die Resonanzverstimmung kleiner ist. Ein auffälliger Einfluß einer Änderung der Nebenquantenzahl ist nicht ersichtlich. Die gemessenen Ausbeuten bei den Triplett- und mit einer Ausnahme auch bei den Singulettermen sind also derart, wie man sie nach dem Resonanzprinzip erwarten sollte. Daß bei gleicher Resonanzverstimmung die Triplettlinien schwächer herauskommen als die Singulettlinien, beruht auf dem Spinerhaltungssatz.

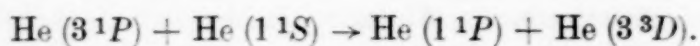
Über die Gültigkeit des Spinerhaltungssatzes. Die Stöße zweiter Art, bei welchen 1D - und 3D -Terme entstehen, haben bei $n = 4$ und $n = 5$ gleiche Resonanzverstimmung. Sie unterscheiden sich also nur darin, daß sich bei den Stößen nach Triplettermen der Spin ändert. Der Einfluß des Spinerhaltungssatzes findet seinen Ausdruck in dem Intensitätsverhältnis $\frac{{}^1P \rightarrow {}^1D}{{}^3P \rightarrow {}^3D}$.

Dieses Intensitätsverhältnis beträgt 4,7 für $n = 4$ und 1,9 für $n = 5$. Wenn man noch berücksichtigt, daß die Tripletterme das statistische Gewicht 3 haben, erhält man die Werte 14,0 ($n = 4$) und 5,6 ($n = 5$). Daß die Tripletterme seltener entstehen als die Singuletterme, entspricht *qualitativ* dem Spinerhaltungssatz. Auch die Abnahme der errechneten Verhältniszahlen mit steigendem n ist zu erwarten, weil mit größer werdender Hauptquantenzahl die Multiplettaufspaltung der Tripletterme D -Terme relativ zu der Differenz ($^1D - ^3D$) größer wird, d. h. der Spinerhaltungssatz an Strenge verliert. Wenn man aber bedenkt, daß beim He-Atom keine Interkombinationslinien mit Sicherheit bekannt sind, mit anderen Worten, daß sie ganz außerordentlich schwächer sind als die entsprechenden Singulettübergänge, wird man sich über die kleinen oben ausgerechneten Verhältniszahlen wundern. Ob hier ein Verstoß gegen den Spinerhaltungssatz vorliegt, läßt sich ohne weiteres nicht sagen. Vielleicht wirkt sich die sehr kleine Resonanzverstimmung auf die Singuletterme anders aus als auf die Tripletterme. Die bei den Hauptquantenzahlen 4 und 5 fast gleiche Ausbeute an 1D -Termen könnte dafür ein Hinweis sein. Zur Klärung der hier offenbleibenden Frage nach der *quantitativen* Gültigkeit des Spinerhaltungssatzes wäre eine eingehende theoretische Behandlung der vorliegenden Stöße zweiter Art, also der im Stoß gebildeten He_2 -Moleküle notwendig. Das hierzu erforderliche experimentelle Material ist mit dieser Arbeit vorhanden.

Zusammenfassung.

Es werden Fluoreszenzversuche an normalen He-Atomen beschrieben: Mit dem Licht einer Elektronenstoßentladung in He wird He-Gas bestrahlt. Dabei absorbieren die bestrahlten He-Atome die Glieder der ultravioletten Singulett-Hauptserie und gehen in angeregte 1P -Terme über. In Fluoreszenz sollten dann *nur* die beiden Hauptserien des Singulettsystems ($n\ ^1P - 1\ ^1S$) und ($n\ ^1P - 2\ ^1S$) auftreten. Die beobachteten Fluoreszenzspektren zeigen in Übereinstimmung mit dieser Erwartung, daß zumindest bei sehr kleinen He-Drucken nur die $^1H. S.$ auftritt.

Daneben sind aber auch andere schwache Singulett- und Triplettlinien vorhanden, und zwar nimmt ihre relative Intensität mit dem He-Druck linear zu. Auf Grund einer Reihe von Versuchen wird gezeigt, daß die Ausgangsterme dieser schwachen Linien durch Stöße zweiter Art der 1P -Terme mit normalen He-Atomen entstehen nach dem Schema z. B.:



Außerdem wurde das Auftreten von 1S -, 1D -, 3S - und 3P -Termen bei mehreren Hauptquantenzahlen beobachtet.

Bei den Stößen zweiter Art nach obigem Schema, welche zu Tripletttermen führen, ändert sich der Elektronenspin des im Stoß gebildeten He_2 -Moleküls um $1 \cdot \frac{h}{2\pi}$. Nach dem von Wigner angegebenen Spinerhaltungssatz sollten gerade bei He Stöße zweiter Art mit Spinänderung viel seltener sein als solche ohne Spinänderung. Die Ausbeutemessungen an den hier beobachteten Stößen zweiter Art liefern eine qualitative Bestätigung des Spinerhaltungssatzes. Die Frage nach seiner quantitativen Gültigkeit muß offen gelassen werden. Ihre Beantwortung erfordert eine eingehende theoretische Diskussion der betreffenden Stöße zweiter Art.

Wir danken Herrn Prof. Rau aufs herzlichste für die Bereitstellung von Institutsmitteln und für sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Über die Bremsung sehr energiereicher Protonen und Neutronen durch Ausstrahlung von Mesotronen*).

Von F. S. Wang in Leipzig.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1940.)

In der vorliegenden Arbeit werden die Wirkungsquerschnitte für den Prozeß berechnet, in dem ein Proton oder Neutron, dessen Energie E_p groß gegen seine Ruhenergie M ist, beim Zusammenstoß mit einem Atomkern ein Mesotron ausstrahlt. Es ergibt sich, daß der Wirkungsquerschnitt für den Fall, in dem die Strahlung eines schweren Teilchens durch die Coulomb-Kraft des Atomkerns hervorgerufen wird, um den Faktor $\xi = E_p/M$ größer ist als der für den Fall durch die Kernaustauschkraft. Der Grund für diese kleine Wirkung im letzten Fall liegt in der von uns benutzten skalaren Yukawa-Theorie, die im Gegensatz zur Elektrodynamik oder vektoriellen Theorie den longitudinalen Charakter der stoßenden Kraft vorschreibt. Für die Coulomb-Kraft erhalten wir ein fast monochromatisches Spektrum für die emittierte Energie des Mesotrons ε , während es sich in der analogen Bremsstrahlung des Elektrons wie $\text{const } d\varepsilon/\varepsilon$ verhält. Und im Gegensatz zur Ausstrahlung von Lichtquanten enthält der totale Wirkungsquerschnitt hier nicht die Masse des stoßenden Teilchens im Nenner, sondern die des Mesotrons. Dies rührt davon her, daß das Yukawa-Feld um ein schweres Teilchen eine Ladung besitzt, die unabhängig von der Masse des Teilchens bewegt werden kann. Der Energieverlust eines energiereichen schweren Teilchens durch Mesotronenausstrahlung übertrifft nach diesen Rechnungen seinen Energieverlust durch Ionisation in Wasser oder Luft erst oberhalb 10^{11} e-Volt, und daher sollten die schweren Teilchen im Energiegebiet zwischen 10^9 und 10^{11} e-Volt sehr durchdringend sein.

1. Einleitung und Problemstellung. Auf Grund des Ost-West-Effektes ist in der letzten Zeit von Johnson¹⁾ die Behauptung aufgestellt worden, daß primäre energiereiche Protonen in der kosmischen Strahlung als ein Teil der durchdringenden Komponente die Erdoberfläche erreichen. Wenn man also annimmt, daß aus dem Weltraum energiereiche Protonen einfallen, so wird man sich vor allen Dingen fragen, was für Sekundärprozesse diese schweren Teilchen nach der heutigen Theorie beim Durchgang durch die Materie hervorrufen können. Ein energiereiches Proton kann erstens beim Zusammenstoß mit einem Atomkern zu einer Verdampfung des Atomkerns führen, in einer Weise, die Heisenberg²⁾ im Zusammenhang mit der Bohrschen Theorie des Kerns³⁾ ausführlich untersuchte. Es kann zweitens

*) D 15.

¹⁾ T. H. Johnson, Phys. Rev. **54**, 385, 1938; T. H. Johnson u. J. G. Barry, ebenda **55**, 503, 1939. — ²⁾ W. Heisenberg, Naturwiss. **25**, 749, 1937; Sächs. Akad. d. Wiss. **89**, 369, 1937. — ³⁾ N. Bohr, Nature **137**, 344, 1936.

nach Bhabha¹⁾ auch die Atomhülle ionisieren, das herausgeschlagene Elektron kann seinerseits dann Kaskaden erzeugen, so daß die energiereichen Protonen ab und zu von kleinen Schauern begleitet sind. Diese Prozesse stellen ein genaues Analogon zur Bremsung schneller Elektronen durch Ionisation dar.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir uns für eine dritte Art von Prozessen, die der Bremsstrahlung ähnlichen Prozesse, interessieren. Ein energiereiches Proton kann beim Zusammenstoß mit einem Atomkern ein Mesotron emittieren. Bei hinreichend großer Energie des Protons kann dieses sogar möglicherweise mit einem Schläge mehrere schwere Elektronen und andere schwere Teilchen erzeugen (Explosion). Im folgenden wollen wir von der etwaigen Existenz eines neutralen Mesotrons absehen; dementsprechend nehmen wir in der Kernkraft nur eine Austauschwechselwirkung zwischen einem Proton und einem Neutron an. Die Versuche von Tuve, Heydenburg und Hafstad²⁾ über die Streuung von Protonen auf Protonen haben zwar zu der Annahme geführt, daß die Kraft zwischen zwei Protonen sowie zwischen zwei Neutronen genau so groß ist wie die zwischen Proton und Neutron. Die Existenz von neutralen Mesotrons wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, aber bisher hat es experimentell noch keinen sicheren Nachweis dafür gegeben.

Sieht man also von dem neutralen Mesotron ab, so kann das energiereiche Proton beim Zusammenstoß mit einem Atomkern ein positives Mesotron emittieren und verwandelt sich dann in ein Neutron. Damit dieser Prozeß zustande kommen kann, sind wiederum Wechselwirkungskräfte zur Induktion nötig. Hieran sind im wesentlichen die Coulomb-Kraft und die Kernaustauschkraft beteiligt. Denn das Proton kann einmal vermöge der Coulomb-Kraft mit dem Atomkern als ganzes und das andere Mal vermöge der Kernaustauschkraft mit irgendeinem Kernneutron in Wechselwirkung treten.

Wir wollen uns ferner darauf beschränken, die Rechnung für die sehr energiereichen schweren Teilchen durchzuführen, weil diese wegen ihrer großen Reichweite von besonderem Interesse sind. Für die folgende Rechnung werden wir uns der skalaren Theorie³⁾ des Yukawaschen Feldes bedienen, weil sie erstens einfacher zu handhaben ist, und weil zweitens die

¹⁾ H. J. Bhabha, Proc. Roy. Soc. London (A) **164**, 257, 1937. — ²⁾ M. A. Tuve, N. P. Heydenburg u. L. R. Hafstad, Phys. Rev. **50**, 806, 1936. —

³⁾ H. Yukawa, Proc. Phys. Math. Soc. Jap. **17**, 48, 1935; H. Yukawa u. S. Skata, ebenda **19**, 1084, 1937.

vektorielle Theorie¹⁾ in ihrer heutigen Form im Gebiete hoher Teilchenenergie doch ihre Begrenzung findet.

2. Diskussion des Streuquerschnitts von Nordheim und Nordheim.

Wir gelangen zur Lösung dieses gestellten Problems in einer einfachen und bequemen Weise, wenn wir das Williams-Weizsäckersche Verfahren²⁾ benutzen. Nach diesem Verfahren operiert man z. B. bei der Bremsstrahlung des Elektrons bekanntlich in einem System, in dem das Elektron zum Anfang ruht und umgekehrt der Atomkern an demselben vorbeifliegt. Das Coulombsche Feld des Kerns wird in Lichtquanten zerlegt, die dann nach der Klein-Nishina-Formel an dem Elektron gestreut werden. Beim Rücktransformieren in das System, in dem der Atomkern ruht, konnte Weizsäcker (l. c.) in der Tat zeigen, daß der halbklassische differentiale Wirkungsquerschnitt für die Bremsstrahlung mit dem übereinstimmt, der von Heitler und Sauter³⁾ schon vorher nach der Quantenelektrodynamik berechnet wurde. Dabei zeigt es sich, daß hier im Ruhssystem die Behandlung der Ausstrahlung viel bequemer und einfacher ist als die nach der quantentheoretischen Störungsrechnung. Für unser Problem läuft die Rechnung genau parallel mit der von Weizsäcker für die Bremsstrahlung des Elektrons.

Im Fall, in dem die Ausstrahlung des Mesotrons durch die Coulombkraft hervorgerufen wird, denken wir uns also ein System, in dem das Proton ruht (alle im Ruhssystem des Protons gemessenen Größen sollen durch einen Strich bezeichnet werden), und lassen umgekehrt den Atomkern an ihm vorbeifliegen. Die Lichtquanten, in die das Coulomb-Feld des Kerns nun zerlegt werden kann, werden von dem Proton zunächst absorbiert, und das letzte emittiert dann hinterher nach Yukawa Mesotronen. Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß der Verwandlung eines bestimmten ankommenden Lichtquants in ein Mesotron ist unter Annahme der skalaren Theorie des Yukawa-Feldes von Nordheim und Nordheim⁴⁾ berechnet worden. Er bildet genau das Analogon zur Klein-Nishina-Formel des Compton-Effektes für die Berechnung der Bremsstrahlung des Elektrons. Bezeichnen wir gleich hier die in Einheiten der Ruhenergie des Protons M ⁵⁾ gemessene

¹⁾ H. Yukawa, S. Sakata u. M. Taketani, Proc. Phys. Math. Soc. Jap. **20**, 319, 1938; N. Kemmer, Proc. Roy. Soc. London (A) **166**, 127, 1938; H. Fröhlich, W. Heitler u. N. Kemmer, ebenda **166**, 154, 1938; H. J. Bhabha, ebenda **166**, 501, 1938. — ²⁾ E. J. Williams, ebenda **139**, 163, 1933; Phys. Rev. **45**, 729, 1934; C. F. v. Weizsäcker, ZS. f. Phys. **88**, 612, 1934. — ³⁾ W. Heitler u. F. Sauter, Nature **132**, 892, 1933. — ⁴⁾ L. W. Nordheim u. G. Nordheim, Phys. Rev. **54**, 254, 1938. — ⁵⁾ In dieser Arbeit werden sowohl die Masse als auch der Impuls eines Teilchens in der Energieeinheit gemessen. Es ist also z. B. für ein Proton: $M = \text{Masse} \cdot c^2$ und $p = \text{Impuls} \cdot c$, wo c die Lichtgeschwindigkeit ist.

Energie des ankommenden Lichtquants mit α_0' und diejenige des emittierten Mesotrons mit α' (α_0' und α' sind also dimensionslos), und sei ferner $\varrho = \mu/M$ das Verhältnis der Ruhenergie des Mesotrons zu der des Protons, so lautet der genannte differentiale Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung eines Mesotrons α' durch ein Lichtquant α_0' im Winkelbereich $d\Omega$:

$$dQ' = \frac{g^2 e^2}{M^2} \cdot \frac{(2 + \alpha_0' - \alpha')}{\alpha_0'^2} \cdot \frac{(\alpha'^2 - \varrho^2) \sin^2 \vartheta}{[\varrho^2 + 2(\alpha_0' - \alpha')]^2} d\Omega, \quad (1)$$

wo ϑ den Winkel bedeutet, der von der Einfallsrichtung des Lichtquants und der Emissionsrichtung des Mesotrons eingeschlossen wird. Zwischen α_0' , α' und ϑ besteht auf Grund der Erhaltungssätze noch eine der Comptonschen Streuformel entsprechende Beziehung:

$$\alpha_0' = \frac{\alpha' - \frac{1}{2} \varrho^2}{1 - \alpha' \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\varrho}{\alpha'} \right)^2 \cos \vartheta} \right)}. \quad (2)$$

Diese Formel unterscheidet sich von der Comptonschen durch Glieder, die von der Ruhmasse des Mesotrons herrühren.)

Die Integration des differentiellen Wirkungsquerschnitts (1) über die Winkel oder die emittierte Energie α' ergibt nach Nordheim und Nordheim den totalen Wirkungsquerschnitt zu¹⁾:

$$Q' = \pi \frac{g^2 e^2}{M^2} \cdot \frac{1}{\alpha_0'^2} \left\{ 2 \log \left(1 + \frac{2\alpha_0'}{\varrho^2} \right) - \frac{9}{4} + \frac{\alpha_0'}{2} \right\}, \quad \alpha_0' > \varrho. \quad (3)$$

Diese Formel wollen wir vorerst etwas genauer studieren, und zu diesem Zweck schreiben wir den entsprechenden integralen Querschnitt für den Compton-Effekt nach Klein und Nishina hin²⁾:

$$Q = 2\pi \left(\frac{e^2}{m} \right)^2 \left\{ \frac{1 + \alpha_0}{\alpha_0^2} \left[\frac{2\alpha_0(1 + \alpha_0)}{1 + 2\alpha_0} - \log(1 + 2\alpha_0) \right] + \frac{1}{2\alpha_0} \log(1 + 2\alpha_0) - \frac{1 + 3\alpha_0}{(1 + 2\alpha_0)^2} \right\},$$

wo $\alpha_0 = k_0/m$ die Energie des ankommenden Lichtquants k_0 gemessen in

¹⁾ Vgl. auch H. Yukawa, S. Sakata, M. Taketani u. M. Kobayshi, Proc. Phys. Math. Soc. Jap. **20**, 720, 1938. — ²⁾ Siehe etwa W. Heitler, The Quantum Theory of Radiation, S. 157. Oxford 1936.

Einheiten der Ruhenergie des Elektrons m ist. Wir vergleichen die beiden letzten Formeln für verschiedene Grenzfälle:

Nordheim - Nordheim	Klein - Nishina
$\alpha'_0 \gg 1: Q' = \frac{\pi}{2} \frac{g^2 e^2}{M^2} \cdot \frac{1}{\alpha'_0}$ $Q < \alpha'_0 \ll 1: Q' = 2\pi \frac{g^2 e^2}{M^2} \frac{1}{\alpha'^2_0} \log \left(1 + \frac{2\alpha'_0}{Q^2} \right)$	$\alpha_0 \gg 1: Q = \pi \left(\frac{e^2}{m} \right)^2 \frac{1}{\alpha_0} \left(\log 2\alpha_0 + \frac{1}{2} \right)$ $\alpha_0 \ll 1: Q = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{m} \right)^2$

Für den Fall $\alpha'_0, \alpha_0 \gg 1$, in dem die Wellenlänge des ankommenden Lichtquants klein ist gegen die Compton-Wellenlänge des streuenden Teilchens, haben die beiden Querschnitte, Q' und Q , dasselbe Verhalten: Es stehen die Massen der streuenden Teilchen (Proton bzw. Elektron) im Nenner, und die Querschnitte sind bis auf das logarithmische Glied umgekehrt proportional zur Anfangsenergie des Lichtquants α'_0 bzw. α_0 , wie man auf Grund einer Analogie dieser beiden Prozesse nicht anders erwarten würde.

Es ist jedoch überraschend zu bemerken, daß sich der Wirkungsquerschnitt Q' für den Fall $Q < \alpha'_0 \ll 1$, in dem die Wellenlänge des ankommenden Lichtquants groß ist gegen die Compton-Wellenlänge des streuenden Teilchens, ganz anders verhält als der entsprechende Q (für $\alpha_0 \ll 1$); die skalare Theorie verhält sich also auch für Energien, die groß sind gegen die Ruhmasse des Mesotrons aber klein gegen die Ruhmasse des Protons, anders als man zunächst nach Analogie zur Elektrodynamik erwarten müßte.

Bei dem Compton-Effekt wird der Wirkungsquerschnitt für kleine Energie des ankommenden Lichtquants konstant, und zwar verhält er sich wie das Quadrat des klassischen Elektronenradius. Dieses Verhalten kann man auf Grund der klassischen Theorie leicht verstehen: Die ankommende Lichtwelle setzt sozusagen das Elektron als ganzes in Schwingung, und es strahlt dann vermöge seiner Ladung wie ein Dipol aus. Der Querschnitt enthält daher die Ruhmasse des Elektrons im Nenner; denn je größer sie ist, um so schwerer wird das Elektron in Mitschwingung zu versetzen sein. Dagegen sehen wir aus der Formel (4), daß der Wirkungsquerschnitt Q' für den Fall $Q < \alpha'_0 \ll 1$ in erster Näherung nicht von der Masse des streuenden Protons abhängt; er würde also auch dann einen endlichen Wert behalten, wenn man die Ruhmasse des Protons als unendlich schwer annehmen würde. Und dies hat zur Folge, daß der Wirkungsquerschnitt für eine Energie von

der Größenordnung der Ruhenergie des Mesotrons wesentlich größer wird als man erwarten würde. Er enthält die Masse des Mesotrons statt der des Protons im Nenner.

Würden wir auch noch das neutrale Mesotron in Betracht ziehen, so würde zu dem Querschnitt (3) noch ein Glied hinzukommen, das in Analogie zur Elektrodynamik proportional zu $g^2 e^2 / M^2$ wird (bis auf das Glied mit dem Logarithmus). Für den Fall, daß $\alpha'_0 \ll 1$ ist, ist es aber verglichen mit (3) klein, so daß man es vernachlässigen darf.

Wir sehen also: Die skalare Theorie des Yukawa-Feldes, mit der der Querschnitt (3) gewonnen wurde, geht auch nicht in die Elektrodynamik über, wenn wir die Ruhmasse des Mesotrons gegen Null streben lassen. Der Grund liegt darin, daß das Yukawa-Feld im Gegensatz zum Lichtfeld eine Ladung trägt, welche eine Ladungsaustauschkraft zwischen Proton und Neutron vermittelt. Die Austauschkraft bewirkt, daß die Ladung des Protons bewegt werden kann, ohne daß sich die Masse des Protons bewegt. Wenn also (3) richtig ist, so bedeutet dies, daß der Ladung des Protons auf Grund des Austauschcharakters der Kernkräfte nur die Trägheit μ statt M zukommt, was im Verhalten des Querschnitts Q' für $\alpha'_0 \ll 1$ zum Ausdruck kam. Es ist zwar möglich, daß die Störungsrechnung, durch die dieser Querschnitt gewonnen wurde, nicht anwendbar ist, und daß der Wirkungsquerschnitt erst auf Grund einer für $\alpha'_0 \ll 1$ gültigen klassischen Rechnung unter Berücksichtigung der Selbstenergie des Protons kontrolliert werden muß. Wir werden aber erwarten dürfen, daß die Trägheit der Ladung des Protons auch bei einer richtigen Behandlung der skalaren Theorie kleiner als M bleibt. Denn das zum Problem der Bewegung des Ladungsspins analoge Problem der Bewegung des mechanischen Spins eines Protons ist von Heisenberg¹⁾ in der vektoriellen Yukawa-Theorie untersucht worden mit dem Resultat, daß die Trägheit des mechanischen Spins zwischen μ und M liegt.

3. *Wirkungsquerschnitt nach dem Williams-Weizsäckerschen Verfahren im Fall der Coulomb-Kraft.* Um nun die Mesotronenstrahlung eines Protons im Coulomb-Feld eines Atomkerns zu berechnen, führen wir die folgenden Bezeichnungen ein:

$M; \mu = qM$, die Ruhenergie des Protons bzw. die des Mesotrons (sie sind also die entsprechenden Massen $\times c^2$, wo c die Lichtgeschwindigkeit ist).

¹⁾ W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **113**, 61, 1939.

- $M\alpha'_0$; $M\alpha'$, die Energie des ankommenden Lichtquants bzw. die des emittierten Mesotrons im Ruhssystem des Protons.
 $E_p = \xi M$; εE_p , die Energie des ankommenden Protons bzw. die des emittierten Mesotrons im Kernsystem, in dem der Kern ruht.
 Ze ; g , die Kernladung des Atoms und die Konstante der Yukawaschen Wechselwirkung ($g \approx 5e$).
 r ; $\lambda = \hbar c/M$, der Stoßabstand und die Comptonsche Wellenlänge des Protons.

Wir zerlegen nun im Ruhssystem des Protons das vorbeifliegende Coulombfeld des Kerns in Lichtquanten und erhalten nach Weizsäcker für das Zeitintegral der Intensität der auf das Proton fallenden „Lichtstrahlung“ in dem Frequenzintervall $d\alpha'_0$:

$$F_{\alpha'_0} d\alpha'_0 = \begin{cases} \frac{Z^2 e^2}{\pi^2 r^2 \lambda} d\alpha'_0, & \text{für } \alpha'_0 < k \frac{\lambda \xi}{r}, \\ 0, & \text{für } \alpha'_0 > k \frac{\lambda \xi}{r}. \end{cases} \quad (5)$$

$\xi = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$ ist die Energie des Protons gemessen in Einheiten seiner Ruhenergie M , wobei v seine Geschwindigkeit bedeutet; und k ist eine unbestimmte Konstante von der Größenordnung 1, ihre genaue Angabe ist für unsere Zwecke nicht nötig. Diese Intensität (5) bildet der Ausgangspunkt für die Berechnung der Streuung nach der Formel von Nordheim und Nordheim, die eigentlich nur auf das monochromatische Licht anwendbar ist. Nach dieser Formel und (5) ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Mesotron der Energie $M\alpha'$ im Winkелеlement $d\Omega$ aus einem Lichtquant im Frequenzintervall $d\alpha'_0$ erzeugt wird:

$$\begin{aligned} d w'(\alpha'_0, \vartheta, r) &= F_{\alpha'_0} d\alpha'_0 \frac{1}{M\alpha_0} dQ' \\ &= F_{\alpha'_0} \frac{g^2 e^2}{M^3} \cdot \frac{(2 + \alpha'_0 - \alpha')}{\alpha_0^3} \cdot \frac{(\alpha'^2 - \varrho^2) \sin^2 \vartheta}{[\varrho^2 + 2(\alpha'_0 - \alpha')]^2} \cdot 2\pi d(\cos \vartheta) d\alpha'_0. \end{aligned} \quad (6)$$

Aus der Energie $M\alpha' = E'$ des Mesotrons im Ruhssystem des Protons und dem Streuwinkel ϑ folgt die emittierte Energie des Mesotrons im Kernsystem E nach der Transformationsformel für die Energie. Für unseren Fall, in dem das Proton sehr energiereich ist, hat diese Formel die Form:

$$E = \frac{E' - \beta p'_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \approx (E' - p'_0) \approx \beta = \frac{v}{c} \approx 1,$$

oder, wenn $\varepsilon = E/E_p$ die Energie des emittierten Mesotrons gemessen in Einheiten der Anfangsenergie des Protons E_p bezeichnet:

$$\alpha' = \frac{\varepsilon}{1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\varrho}{\alpha'}\right)^2} \cos \vartheta}, \quad \text{oder} \quad \cos \vartheta = \frac{\alpha' - \varepsilon}{\sqrt{\alpha'^2 - \varrho^2}}. \quad (7)$$

Die Comptonsche Streuformel (2) wird dann

$$\alpha_0 = \frac{\alpha' - \frac{1}{2} \varrho^2}{1 - \varepsilon}. \quad (8)$$

Beim Rücktransformieren der Ausstrahlungswahrscheinlichkeit (6) ins Kernsystem (in dem also der Kern wieder ruht) ist es hier bequemer statt $\cos \vartheta$ und ε wie bei Weizsäcker, α' und ε als Variable zu nehmen. Wir setzen daher zunächst:

$$\begin{aligned} d(\cos \vartheta) d\alpha_0 &= \frac{\partial(\cos \vartheta, \alpha_0)}{\partial(\alpha', \varepsilon)} d\alpha' d\varepsilon \\ &= \frac{\alpha'^2 - \alpha' \varrho^2 \left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right) - \varrho^2(1 - \varepsilon) + \frac{1}{2} \varrho^4}{(1 - \varepsilon)^2 \sqrt{\alpha'^2 - \varrho^2}^3} d\alpha' d\varepsilon, \end{aligned}$$

und die Ausstrahlungswahrscheinlichkeit in das Energieintervall $d\varepsilon$ vom Kernsystem aus beurteilt wird:

$$\begin{aligned} dw(\varepsilon, \alpha', r) &= \frac{16 Z^2}{\pi} \frac{g^2}{r^2} \frac{e^2}{\hbar c} \left(\frac{e^2}{M}\right)^2 \frac{(1 - \varepsilon)^2 d\varepsilon}{\varepsilon^2} \frac{\left[2(1 - \varepsilon) + \alpha' \varepsilon - \frac{1}{2} \varrho^2\right]}{(2\alpha' - \varrho^2)^5} \\ &\times (2\alpha' \varepsilon - \varepsilon^2 - \varrho^2) \left\{ \alpha'^2 - \alpha' \varrho^2 \left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right) - \varrho^2(1 - \varepsilon) + \frac{1}{2} \varrho^4 \right\} \frac{d\alpha'}{\sqrt{\alpha'^2 - \varrho^2}}. \quad (9) \end{aligned}$$

Nun haben wir noch über die Größe α' , die den Ausstrahlungswinkel ϑ repräsentiert, zu integrieren. Aus der Bedingung $|\cos \vartheta| \leq 1$ haben wir zunächst nach der Transformationsformel für die Energie (7)

$$\alpha' \geq \frac{\varepsilon^2 + \varrho^2}{2\varepsilon}. \quad (10)$$

Der kleinste Wert, den α' annehmen kann, ist nach dieser Gleichung ϱ , wie es sein muß. Demnach dürfen wir die kleine Größe ϱ^2 immer gegen α' ver-

nachlässigen [aber nicht gegen α'^2 , wie im Nenner von (9) unter der Quadratwurzel]. Die Bedingung $\alpha'_0 \leq k \frac{\lambda \xi}{r}$ des Anfangsspektrums formt sich jetzt

nach der transformierten Comptonschen Formel (8) um in:

$$\alpha' \leq \frac{k \lambda \xi}{r} (1 - \varepsilon) + \frac{1}{2} \varrho^2. \quad (11)$$

In der Fig. 1 sind nach den Gleichungen (7) und (8) die Kurven für $\cos \vartheta = \text{const}$ bzw. $\alpha'_0 = \text{const}$ in dem neuen transformierten Koordinatensystem (α', ε) gezeichnet. Die Integration über α' erfolgt also in einem Gebiet, das erstens durch $|\cos \vartheta| = 1$ und zweitens durch $\alpha'_0 = k \frac{\lambda \xi}{r}$ begrenzt ist [in der Figur schraffiert; Formel (10), (11)].

Die Gleichung (11) gibt uns in Verbindung mit (10) eine Beziehung zwischen dem Stoßabstand r und der emittierten Energie des Mesotrons:

$$\frac{r}{\lambda \xi} \lesssim \frac{2k(1 - \varepsilon)}{\varepsilon}. \quad (12)$$

Diese Bedingung besagt, daß das Proton um so näher am Kern vorbeifliegen muß, je höher die Energie ε ist, die es ausstrahlen soll. Denn bei großen Stoßabständen wird das Coulomb-Feld nicht mehr genügend energiereiche Lichtquanten enthalten.

Nach Integration von (9) über alle erlaubten Werte von α' , die durch (10) und (11) gegeben sind, und unter Vernachlässigung von Gliedern

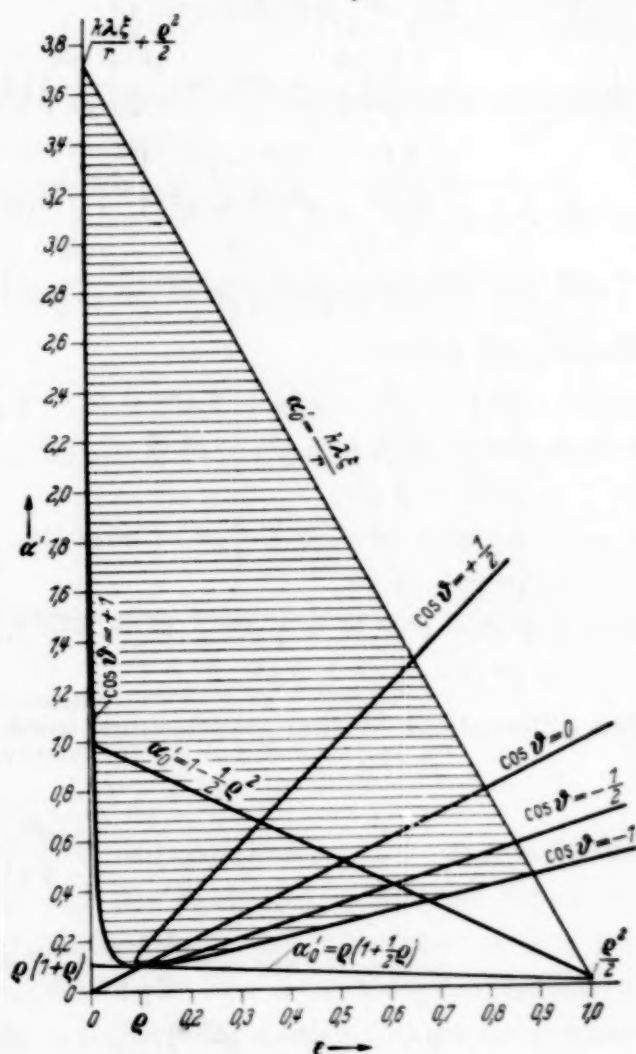


Fig. 1. Die Kurven $\cos \vartheta = \frac{\alpha' - \varepsilon}{\sqrt{\alpha'^2 - \varrho^2}} = \text{const}$

und $\alpha'_0 = \frac{\alpha' - \frac{1}{2} \varrho^2}{1 - \varepsilon} = \text{const}$ in dem neuen transformierten Koordinatensystem (α', ε) . In dem schraffierten Gebiet ist die Integration über α' und ε durchzuführen. Bezeichnungen s. S. 436 u. 437 ($\varrho = 0,1$).

mit $1/\xi$, für die unser Verfahren ohnehin versagt, erhalten wir die Ausstrahlungswahrscheinlichkeit:

$$dw(\varepsilon, r) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{Z^2}{r^2} \cdot \frac{g^2}{\hbar c} \left(\frac{e^2}{M}\right)^2 \frac{(1-\varepsilon)^2 d\varepsilon}{\varepsilon^2} \\ \times \left\{ \frac{1}{\varrho} \left(\frac{\pi}{2} - \arccos \frac{\varepsilon^2 + \varrho^2}{2\varrho\varepsilon} \right) \left(2\varepsilon^2 + \frac{B}{2\varrho^2} + \frac{3D}{8\varrho^4} \right) + \frac{A}{\varrho^2} \varepsilon \right. \\ \left. + \frac{2C}{3\varrho^4} - \frac{|\varepsilon^2 - \varrho^2|}{\varrho^2(\varepsilon^2 + \varrho^2)} \left[A\varepsilon + \frac{B\varepsilon}{(\varepsilon^2 + \varrho^2)} + \frac{2C}{3} \left(\frac{1}{\varrho^2} + \frac{2\varepsilon^2}{(\varepsilon^2 + \varrho^2)^2} \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{D\varepsilon}{(\varepsilon^2 + \varrho^2)} \left(\frac{3}{4\varrho^2} + \frac{2\varepsilon^2}{(\varepsilon^2 + \varrho^2)^2} \right) \right] \right\}. \quad (13)$$

Hierbei soll gelten:

$$A = -\varepsilon^2(1 + \varrho^2) - \varepsilon(4 + 2\varrho^2) + (4 - 2\varrho^2), \\ B = \frac{1}{2}\varrho^2\varepsilon^4 + \varepsilon^3(2 + 5\varrho^2) - \varepsilon^2(2 - \frac{1}{2}\varrho^2 - 2\varrho^4) - 2\varepsilon\varrho^2(1 - \varrho^2) \\ - \varrho^2(2 - \frac{1}{2}\varrho^2), \\ C = -2\varrho^2\varepsilon^4 - \varepsilon^3\varrho^2(4 + \frac{3}{4}\varrho^2) + \varepsilon^2\varrho^2(10 - \frac{11}{2}\varrho^2) - \varepsilon\varrho^2(4 - 3\varrho^2 + \frac{5}{4}\varrho^4) \\ + \varrho^4(2 - \frac{1}{2}\varrho^2), \\ D = 2\varrho^2\varepsilon^4 - \varepsilon^3\varrho^2(4 - \frac{3}{2}\varrho^2) + \varepsilon^2\varrho^2(2 + \frac{1}{2}\varrho^2 + \frac{1}{4}\varrho^4) - \varepsilon\varrho^4(4 - \frac{3}{2}\varrho^2) \\ + \varrho^4(2 - \frac{3}{2}\varrho^2 + \frac{1}{4}\varrho^4).$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt wird schließlich:

$$d\Phi(\varepsilon) = 2\pi \int_0^\varepsilon r dr dw(\varepsilon, r) = Z^2 \frac{g^2}{\hbar c} \left(\frac{e^2}{M}\right)^2 \log \frac{2k\xi(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2 d\varepsilon}{\varepsilon^2} \\ \times \left\{ \frac{1}{\varrho} \left(\frac{\pi}{2} - \arccos \frac{\varepsilon^2 + \varrho^2}{2\varrho\varepsilon} \right) \left(2\varepsilon^2 + \frac{B}{2\varrho^2} + \frac{3D}{8\varrho^4} \right) + \frac{A}{\varrho^2} \varepsilon \right. \\ \left. + \frac{2C}{3\varrho^4} - \frac{|\varepsilon^2 - \varrho^2|}{\varrho^2(\varepsilon^2 + \varrho^2)} \left[A\varepsilon + \frac{B\varepsilon}{(\varepsilon^2 + \varrho^2)} + \frac{2C}{3} \left(\frac{1}{\varrho^2} + \frac{2\varepsilon^2}{(\varepsilon^2 + \varrho^2)^2} \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{D\varepsilon}{(\varepsilon^2 + \varrho^2)} \left(\frac{3}{4\varrho^2} + \frac{2\varepsilon^2}{(\varepsilon^2 + \varrho^2)^2} \right) \right] \right\}. \quad (14)$$

Wenn die Energie des emittierten Mesotrons sehr groß ist gegen das μ/M -fache der Energie des Protons, d. h. $\varepsilon \gg \varrho$ (das bedeutet im Ruhesystem des Protons, daß die Energie des Mesotrons sehr groß gegen seine Ruhenergie ist), haben wir aus (14), indem wir also die Ruhenergie einfach vernachlässigen:

$$d\Phi(\varepsilon \gg \varrho) = 2Z^2 \frac{g^2}{\hbar c} \left(\frac{e^2}{M}\right)^2 \times \left[\frac{4}{3}(1-\varepsilon) + \varepsilon^2 \right] \\ \times \log \frac{2k\xi(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2 d\varepsilon}{\varepsilon^3}. \quad (15a)$$

Für den Fall, daß $\varepsilon = \varrho$ ist, bekommen wir:

$$d\Phi(\varepsilon = \varrho) = 2Z^2 \frac{g^2}{\hbar c} \left(\frac{e^2}{M}\right)^2 \left(\frac{M}{\mu}\right)^3 \left[\frac{2}{3} - \frac{\pi}{8} + \varrho \left(2 - \frac{3\pi}{4}\right) \right] \times \log \frac{2k\zeta(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot (1-\varepsilon)^2 d\varepsilon, \quad (15b)$$

und schließlich für den Grenzfall $\varepsilon \ll \varrho$ erhalten wir, wenn man die rechte Seite von (14) nach kleinem ε entwickelt:

$$d\Phi(\varepsilon \ll \varrho) = 2Z^2 \frac{g^2}{\hbar c} \left(\frac{e^2}{M}\right)^2 \cdot \frac{4}{3} \left(\frac{M}{\mu}\right)^4 \log \frac{2k\zeta(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot (1-\varepsilon)^2 \cdot \varepsilon \cdot d\varepsilon. \quad (15c)$$

Wir erhalten also daraus ein emittiertes Mesotronenspektrum, das Fig. 2 veranschaulicht.

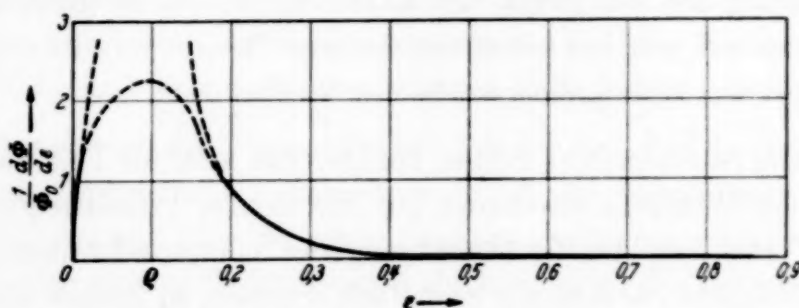


Fig. 2. Emittiertes Mesotronenspektrum (εE_p = Energie des Mesotrons, E_p = Anfangsenergie des Protons, und $\varrho = 0,1$). Dabei ist die (nahezu konstante) Größe Φ_0 folgendermaßen definiert:

$$\Phi_0 = 2Z^2 \frac{g^2}{\hbar c} \left(\frac{e^2}{\mu}\right)^2 \log \frac{2k\zeta(1-\varepsilon)}{\varepsilon}.$$

Wir sehen aus dieser Figur, daß das Spektrum sowohl für kleine als auch für große Werte von ε schnell abnimmt, und daß daher zu dem gesamten Querschnitt nur diejenigen Werte von ε am meisten beitragen werden, die in der Gegend von $\varepsilon = \varrho$ liegen. Wir werden also die Integration über ε von 0 bis 1 durch von μ/M bis 1 und zugleich für den totalen Wirkungsquerschnitt und den Energieverlust das genaue Spektrum (14) durch das angenäherte (15a) ersetzen dürfen, ohne einen großen Fehler zu begehen. Der totale Wirkungsquerschnitt wird dann:

$$\Phi \approx \int_{\varepsilon=\varrho}^1 d\Phi(\varepsilon \geq \varrho) = \frac{4}{3} Z^2 \frac{g^2}{\hbar c} \left(\frac{e^2}{\mu}\right)^2 \log \frac{2kE_p}{\mu}; \quad (16)$$

und für den Energieverlust pro cm bekommt man, wenn N_a die Anzahl der Atome pro cm^3 bedeutet:

$$-\frac{\partial E_p}{\partial x} \approx N_a \int_{\varepsilon=\varrho}^1 \varepsilon E_p d\Phi(\varepsilon \geq \varrho) = N_a \cdot \frac{8}{3} Z^2 \frac{g^2}{\hbar c} \frac{e^4}{M\mu} E_p \log \frac{2kE_p}{\mu}. \quad (17)$$

Betrachten wir das Spektrum (14) genauer, so bemerken wir, daß es sich wieder anders verhält als das entsprechende für die Bremsstrahlung des Elektrons nach der Elektrodynamik. Für den Fall, daß wir die Ruhmasse des Mesotrons vernachlässigen dürfen, würde man erwarten, daß wir ein Spektrum $\text{const } d\varepsilon/\varepsilon$ erhalten sollten, wie es bei der Bremsstrahlung der Fall war. Wir bekommen aber tatsächlich ein ganz anderes, nämlich $\text{const } d\varepsilon/\varepsilon^3$. Dies liegt an dem Unterschied zwischen der Klein-Nishina-Formel und der entsprechenden Formel (1) von Nordheim und Nordheim, oder was dasselbe ist, an der Austauschwechselwirkung des Yukawa-Feldes. Denn wie wir schon in Abschnitt 2 diskutiert haben, wird der von Nordheim berechnete Wirkungsquerschnitt für eine Energie des Lichtquants von der Größenordnung der Ruhenergie des Mesotrons unerwartet groß, und zwar rührt dies bei der von uns benutzten skalaren Theorie von der trägheitslos mitschwingenden Ladungskordinate des Protons her.

Während Weizsäcker zeigen konnte, daß sich im Fall der Bremsstrahlung des Elektrons überhaupt nur die kleinen Primärfrequenzen des Coulomb-Feldes von der Größenordnung der Compton-Frequenz des gestoßenen Teilchens ($\sim m/\hbar$) als wesentlich erweisen, so können wir aus der Gleichung (9) für die Ausstrahlungswahrscheinlichkeit und der Fig. 1 ablesen, daß für unseren Fall diejenigen Primärfrequenzen am wichtigsten sind, welche durch $\sim \mu/\hbar$, also durch die Compton-Frequenz des Mesotrons gegeben sind. Wir befinden uns also gerade in einem Gebiet, wo der Streuquerschnitt (1) groß wird. Wir sehen also, daß nicht die Masse des streuenden Teilchens (also des Protons) in dem Prozeß ausgezeichnet ist, wie man an Hand der Analogie zur Bremsstrahlung annehmen würde, sondern die Masse des Mesotrons. Daher ist es auch nicht zu verwundern, daß in dem totalen Wirkungsquerschnitt (16) in erster Näherung die Masse des Mesotrons an die Stelle der Protonmasse tritt.

Andererseits bedeutet die Tatsache, daß nur die Frequenzen $\sim \mu/\hbar$ bei der Streuung wesentlich sind, daß vorwiegend langsame Mesotrone im Ruhesystem des Protons emittiert werden. [Und zwar können sie nach der Comptonschen Streuformel (2) fast unter allen Winkeln emittiert werden.] Bei der Lorentz-Transformation, die den Kern exakt zur Ruhe bringt, wird die Energie dieser Teilchen $\sim \frac{\mu}{M} E_p = \varrho E_p$. Dies steht im Einklang damit, daß unser Spektrum für die Emission von Mesotrone durch das Proton (Fig. 2) nur in der Gegend von ϱE_p intensiv ist, und daß es insbesondere für große Werte von εE_p rasch abnimmt.

Im Zusammenhang zu den obigen Ausführungen sei noch folgendes bemerkt: Würde man unser Bremsproblem etwa in der Weise behandeln, wie Bloch und Nordsieck ¹⁾ für die Bremsstrahlung des Elektrons klassisch verfahren haben, indem man im Ruhssystem des Protons die Differenz des Feldes um das Proton vor und das Feld um das umgewandelte Neutron nach dem Stoß mit dem vorbeifliegenden Atomkern als die Mesotronenausstrahlung betrachtet, so würde der Impuls von dem Atomkern in erster Näherung nicht auf die Masse, sondern auf die Ladung des Protons übertragen sein. Oder anschaulicher gesprochen, das Proton ist während eines Teils des Prozesses in ein Neutron und ein Mesotron positiver Ladung dissoziiert; von dem vorbeifliegenden Atomkern wird in erster Näherung nur das Mesotron angestoßen. In dieser Interpretation scheint uns der Bremsquerschnitt (16) durchaus verständlich, weil das Mesotron mit geringerer Ruhmasse als das Neutron leicht in Mitschwingen zu versetzen ist.

4. *Energiestrom des Yukawa-Feldes.* Für den Fall, daß das ankommende Proton mit irgendeinem Kernneutron durch die Kernaustauschkraft in Wechselwirkung tritt (wie wir schon eingangs erwähnten, sehen wir von der Kraft zwischen gleichen Teilchensorten ab), können wir den Bremsquerschnitt ebenfalls nach dem Williams-Weizsäckerschen Verfahren berechnen. Die genaue Nachbildung besteht darin, daß man sich wieder ein System vorstellt, in dem das Proton ruht, und daß umgekehrt der Atomkern (mit seinen Neutronen) an ihm vorbeifliegt. Das Yukawa-Feld, das von einem Kernneutron mitgeführt ist, wird in Analogie zu dem Coulomb-Feld in Yukawa-Quanten (Mesotronen) negativer Ladung zerlegt; und diese Quanten werden am Proton gestreut. Diese von dem Proton gestreuten Quanten negativer Ladung tragen beurteilt vom Kernsystem aus, den Hauptteil der ausgestrahlten Energie.

Wir wollen aber hier gleich das Resultat vom nächsten Abschnitt vorwegnehmen, daß der Wirkungsquerschnitt für die Kernaustauschkraft, verglichen mit dem entsprechenden für die Coulomb-Kraft um den Faktor $\frac{1}{\xi} = \frac{M}{E_p}$ kleiner ist. Man kann diese Verkleinerung der Wirkung anschaulich in folgender Weise als Kennzeichen der skalaren Yukawa-Theorie verstehen.

In der skalaren Yukawa-Theorie ist die Kraft des Kerns auf ein Proton durch das Produkt aus einem Vektor ($\text{grad } U$) und einem Skalar (Dichte der Ruhenergie des Neutrons) gegeben, während sie in der Elektrodynamik oder der vektoriellen Yukawa-Theorie durch das Produkt aus dem Tensor der

¹⁾ F. Bloch u. A. Nordsieck, Phys. Rev. **52**, 54, 1937.

Feldstärke und dem Strom-Dichte-Vektor bestimmt ist. Bei der Lorentz-Transformation vom System des ruhenden Kerns mit kugelsymmetrischer Kraft auf das System des ruhenden Protons wird ein Vektor in der Bewegungsrichtung, ein Tensor aber senkrecht zur Bewegungsrichtung um den Lorentz-Faktor ξ verstärkt. Daher ist die Kraft des schnell vorbeifliegenden Kerns auf das Proton im Fall der Elektrodynamik oder der Yukawa-Theorie mit Spin vorwiegend (d. h. bis auf Größen der Ordnung $1/\xi$) transversal zur Bewegungsrichtung, während sie im Fall der skalaren Yukawa-Theorie vorwiegend longitudinal ist.

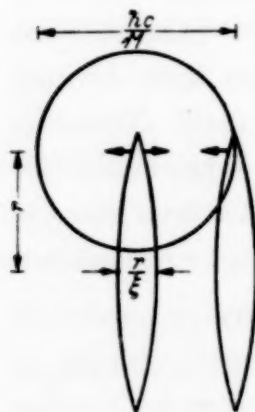


Fig. 3. Der Zusammenstoß zwischen dem Wellenpaket des ruhenden Protons und dem des schnell vorbeifliegenden Neutrons (im Ruhesystem des Protons).

Der longitudinale Charakter der Kraft, mit der der Kern in der skalaren Yukawa-Theorie das Proton anstößt, hat nun folgende Konsequenz: Während des Zusammenstoßes zwischen dem Neutron und dem Proton wird (im Ruhesystem des Protons) das ruhende Proton durch ein Wellenpaket von der Größe seiner Compton-Wellenlänge $\hbar c/M$ dargestellt. Das Feld um das Neutron herum wird wegen seiner großen Geschwindigkeit in seiner Flugrichtung um die Größe $1/\xi$ Lorentz-kontrahiert. Das Neutron kann nur dann einen Stoß auf das Proton erteilen, wenn sein Feld in das Wellenpaket des Protons eindringt. Wenn nun das Feld das Innere des Wellenpaketes trifft, so tritt bei longitudinalem Feld (im Gegensatz zum transversalen) die Aufhebung der vor- und rücktreibenden Kräfte ein (vgl. Fig. 3). In der skalaren Yukawa-Theorie versteht man daher, daß die gesamte Wirkung um eine Potenz des Faktors $1/\xi$ reduziert wird.

In der vektoriellen Yukawa-Theorie, wo die Kraft von dem schnell vorbeifliegenden Kern senkrecht zu der Bewegungsrichtung auf das Proton ausgeübt wird, würden wir für unseren Prozeß einen Wirkungsquerschnitt erhalten, der diesen kleinen Faktor $1/\xi$ nicht enthält. Er würde deshalb von derselben Größenordnung sein wie der entsprechende für die Coulomb-Kraft.

Um nun mit der ausführlichen Rechnung zu beginnen, wollen wir zunächst die Intensität der auf ein Proton fallenden Yukawa-Quanten bestimmen, d. h. die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit tretende Energie. Dazu gehen wir von der Langrange-Funktion für das skalare Feld im Vakuum aus. Sie ist nach Yukawa und Sakata (l. c.) gegeben durch:

$$\bar{L} = \int L dv$$

mit

$$L = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial \tilde{U}}{\partial t} \frac{\partial U}{\partial t} - \text{grad } \tilde{U} \text{ grad } U - \kappa^2 \tilde{U} U \right). \quad (18)$$

Dabei bedeutet U das Potential des Feldes und \tilde{U} die zugehörige konjugiert komplexe Größe. (Die beiden Freiheitsgrade von U , die durch seinen komplexen Charakter gegeben sind, tragen die beiden Ladungen der Yukawa-Quanten Rechnung.) κ hat die Dimension cm^{-1} und hängt mit der Ruhenergie des Yukawa-Teilchens μ durch die Beziehung $\kappa = \frac{\mu}{\hbar c}$ zusammen.

Die kanonisch konjugierten Variablen sind demnach:

$$U^+ = \frac{\delta L}{\delta \frac{\partial U}{\partial t}} = \frac{1}{4\pi c^2} \cdot \frac{\partial \tilde{U}}{\partial t}, \quad \tilde{U}^+ = \frac{1}{4\pi c^2} \cdot \frac{\partial U}{\partial t}, \quad (19)$$

und in diesen Größen lassen sich die Wellengleichungen des Feldes dann folgendermaßen schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \tilde{U} - \kappa^2 \tilde{U} &= 4\pi \dot{U}^+, \\ \Delta U - \kappa^2 U &= 4\pi \dot{\tilde{U}}^+. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Die Hamiltonsche Funktion des U -Feldes ist dann

$$\bar{H} = \int H dv$$

mit

$$\begin{aligned} H &= \frac{\partial U}{\partial t} U^+ + \tilde{U}^+ \frac{\partial \tilde{U}}{\partial t} - L \\ &= 4\pi c^2 \tilde{U}^+ U + \frac{1}{4\pi} \text{grad } \tilde{U} \text{ grad } U + \frac{\kappa^2}{4\pi} \tilde{U} U. \end{aligned} \quad (21)$$

Mit Hilfe der Ausdrücke für die kanonisch konjugierte Größe (19) und der Wellengleichungen (20) erhalten wir die zeitliche Änderung der Energie aus (21) ¹⁾

$$\dot{\bar{H}} = c^2 \int df (\tilde{U}^+, \Delta \tilde{U} + U^+, \Delta U)_n,$$

der Index n bedeutet die Normalkomponente des Vektors auf die Fläche. Und somit können wir hier in Analogie zum Poyntingschen Vektor die Größe

$$\mathfrak{S} = c^2 (\tilde{U}^+, \text{grad } \tilde{U} + U^+, \text{grad } U) = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial t} \text{grad } \tilde{U} + \frac{\partial U}{\partial t} \text{grad } U \right) \quad (22)$$

¹⁾ Dem klassischen korrespondenzmäßigen Charakter unserer Rechnung entsprechend brauchen wir nicht auf die quantentheoretischen Vertauschungsrelationen von U , U^+ und ihren konjugiert komplexen Größen zu achten, wie sie in der Arbeit von Yukawa und Sakata angegeben wurden.

als den Energiestrom definieren, der in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit fliegt.

Genau wie bei der Coulombschen Wechselwirkung interessieren wir uns für das Zeitintegral von \mathfrak{E} bzw. für seinen Absolutbetrag, da die im ganzen eingestrahlte Energie auch hier endlich ist. Fliegt ein Neutron in der x -Richtung mit der Geschwindigkeit $v \approx c$ im senkrechten Abstand r an einem Proton vorbei, so ist das statische Potential U des Feldes zur Zeit t gegeben durch

$$U = -g \frac{e^{-x\sqrt{r^2 + c^2 z^2 t^2}}}{\sqrt{r^2 + c^2 z^2 t^2}}. \quad (23)$$

Da der Energiestrom an der Stelle des gestoßenen Teilchens ungefähr in der x -Richtung verläuft, haben wir nur zu berücksichtigen:

$$\text{grad } U \approx \frac{\partial U}{\partial x} = \frac{1}{c} \frac{\partial U}{\partial t} = c z^2 g t \frac{e^{-x\sqrt{r^2 + c^2 z^2 t^2}}}{\sqrt{r^2 + c^2 z^2 t^2}^3} (1 + x\sqrt{r^2 + c^2 z^2 t^2}). \quad (24)$$

Dies entspricht der Tatsache, daß das Proton fast nur in der Flugrichtung des ankommenden Neutrons angestoßen wird — das bedeutet in unserem Fall der skalaren Theorie eine longitudinale Kraft. Die transversale Kraft ist hier um den Faktor $1/\xi$ kleiner als die longitudinale, weil die Kraftgröße in der skalaren Theorie durch einen Vektor $\text{grad } U$ charakterisiert ist. Im folgenden beschränken wir uns daher nur auf die longitudinale Kraft. Die entsprechende Behandlung für die transversale Kraft würde etwas über die Weizsäckersche Methode hinausgehen, und wird hier wegen ihrer Kleinheit nicht verfolgt. Betrachten wir die Streuung von negativen Yukawa-Quanten am Proton allein, so haben wir nach (24) für die durch die Flächeneinheit tretende Energie des negativen Yukawa-Feldes:

$$\begin{aligned} F &= \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathfrak{E}| dt = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial t} \text{grad } \tilde{U} + \frac{\partial U}{\partial t} \text{grad } U \right) dt \\ &= \frac{c}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} |\text{grad } U|^2 dt. \end{aligned} \quad (25)$$

Jetzt wird die Größe $\text{grad } U$ des Feldes in Fourier-Komponenten zerlegt. Wie man aus der Gleichung (24) sieht und auf Grund des longitudinalen Charakters der betreffenden Kraft versteht, ist diese Größe eine ungerade Funktion der Zeit t . Im Gegensatz zu \mathfrak{E}_\perp im Coulombschen Fall, die wegen ihrer Symmetrie in der Zeit nach den Cosinus-Wellen zerlegt wurde, schreiben wir hier also:

$$\text{grad } U = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega'_0) \sin \omega'_0 t d\omega'_0, \quad (26)$$

und erhalten

$$f(\omega'_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{grad } U \sin \omega'_0 t \, dt = \frac{1}{c\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial U}{\partial t} \sin \omega'_0 t \, dt. \quad (27)$$

Es gilt dann

$$\int_0^{\infty} f^2(\omega'_0) \, d\omega'_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\text{grad } U|^2 \, dt = \frac{4\pi}{c} F. \quad (28)$$

Auch hier wird man daher $F_{\omega'_0} = \frac{c}{4\pi} f^2(\omega'_0)$ als das Zeitintegral der Intensität pro Frequenzintervall betrachten, die auf das ruhende Proton trifft, und es zum Ausgangspunkt für die Berechnung der Emission von Mesontronen machen.

Nach partieller Integration von (27) und dann nach Einsetzen von U durch das statische Potential (23) erhalten wir:

$$f(\omega'_0) = -\frac{\omega'_0}{c\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} U \cos \omega'_0 t \, dt = \frac{g\omega'_0}{c\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-x\sqrt{r^2 + c^2\xi^2 t^2}}}{\sqrt{r^2 + c^2\xi^2 t^2}} \cos \omega'_0 t \, dt. \quad (29)$$

Das Integral wollen wir genau wie bei dem Coulombschen Fall in folgender Weise vereinfachen. Das als Faktor von $\cos \omega'_0 t$ auftretende Potential hat als Funktion der Zeit ein steiles Maximum bei $t = 0$; solange $1/\omega'_0$ klein ist gegen die Halbwertsbreite dieser Funktion (d. h. gegen die Stoßzeit $r/c\xi$), ist der \cos mit ihr verglichen langsam veränderlich und wir erhalten

$$f\left(\omega'_0 \ll \frac{c\xi}{r}\right) = \frac{2g\omega'_0}{c\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{e^{-x\sqrt{r^2 + c^2\xi^2 t^2}}}{\sqrt{r^2 + c^2\xi^2 t^2}} \, dt. \quad (30)$$

Ist $1/\omega'_0$ umgekehrt groß gegen die Stoßzeit, so verschwindet das Integral durch Interferenz. Die Grenzfrequenz setzen wir wieder ungefähr gleich der Stoßzeit, wobei der Faktor k in (31) von der Größenordnung 1 ist, aber unbestimmt bleibt. Schreiben wir für ω'_0 jetzt die dimensionslos bezeichnete (durch die Ruhenergie des Protons dividierte) Energie des Yukawa-Quants $\alpha'_0 = \hbar \omega'_0/M$, so folgt:

$$F_{\alpha'_0} d\alpha'_0 = \begin{cases} \frac{g^2 \alpha'^2_0}{\pi^2 \lambda^3 \xi^2} \left[\int_0^{\infty} \frac{e^{-x\sqrt{1+z^2}}}{\sqrt{1+z^2}} \, dz \right]^2 d\alpha'_0, & \text{für } \alpha'_0 < k \frac{\lambda \xi}{r}; \\ 0, & \text{für } \alpha'_0 > k \frac{\lambda \xi}{r}. \end{cases} \quad (31)$$

Der Unterschied zwischen diesem Spektrum und dem im Coulombschen Fall (5) besteht darin, daß dort das Spektrum für $\alpha'_0 < k \frac{\lambda \xi}{r}$ einen konstanten Wert annimmt, während es hier quadratisch mit der eingestrahnten Energie α'_0 bis $k \frac{\lambda \xi}{r}$ anwächst. Der Grund für diesen Unterschied liegt in der von uns gebrauchten skalaren Theorie des Yukawa-Feldes, in der die Feldstärke keine Tensorgröße ist und die longitudinale Kraft, welche eine ungerade Funktion der Zeit ist, eine größere Wirkung hat als die transversale Kraft, die eine gerade Funktion der Zeit ist.

5. *Wirkungsquerschnitt nach dem Williams-Weizsäckerschen Verfahren im Fall der Austauschkraft.* Soweit haben wir nur für die Berechnung des Wirkungsquerschnitts für unseren Prozeß auf dem Wege über die Austauschkraft Vorbereitung getroffen. Für die weitere Rechnung gebrauchen wir hier jetzt wieder eine Formel, die die Streuung eines Mesotrons an einem Proton gibt. Nach der skalaren Theorie wurde diese Formel für den Fall, daß die Energie des Mesotrons sowohl am Anfang als auch am Ende des Streuprozesses groß gegen seine Ruheenergie ist, von Yukawa und Sakata (l. c.) abgeleitet. Der Wirkungsquerschnitt für den allgemeinen Fall, bei dem ein Mesotron an einem ruhenden Proton in dem Raumwinkel $d\Omega$ gestreut wird, ist¹⁾ (Beziehungen siehe S. 436 u. 437):

$$dQ' = \frac{1}{4} \left(\frac{g^2}{M} \right)^2 \frac{(\alpha'^2 - q^2)^{3/2}}{\sqrt{\alpha'^2 - q^2} [\alpha'_0 \alpha' - q^2 (\alpha'_0 - \alpha' + 1)]} \left\{ \left(1 + \frac{2}{\alpha'_0} \right)^2 + \frac{\alpha'}{\alpha'_0} - 1 \right\} d\Omega. \quad (32)$$

¹⁾ Für den Fall, daß die Energie des Mesotrons sowohl am Anfang als auch am Ende des Prozesses groß gegen seine Ruheenergie ist, geht unsere Formel (32) in die von Yukawa und Sakata angegebene über. In dem von ihnen angegebenen Wirkungsquerschnitt fehlt ein dort unwesentliches, für unser Problem aber wichtiges Glied -1 unter der geschweiften Klammer. Wie man sieht, macht das Glied -1 für elastische Streuung nicht viel aus (ungefähr eine Verkleinerung um einen Faktor 2), aber für sehr unelastische Streuung verkleinert es den Wirkungsquerschnitt sehr. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur lautet der von ihnen und auch von Nordheim und Nordheim angegebene totale Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß [l. c., Formel (16)] nach Integration über die Winkel anstatt

$$Q' = \pi \left(\frac{g^2}{M} \right)^2 \left\{ \frac{(2 + \alpha'_0)^2}{\alpha'^2 (1 + 2\alpha'_0)} + \frac{1 + \alpha'_0}{(1 + 2\alpha'_0)^2} \right\}$$

$$Q' = \pi \left(\frac{g^2}{M} \right)^2 \left\{ \frac{(2 + \alpha'_0)^2}{\alpha'^2 (1 + 2\alpha'_0)} - \frac{\alpha'_0}{(1 + 2\alpha'_0)^2} \right\},$$

wie dies bei der Vernachlässigung von q^2 aus (34) hervorgeht. Bei einer Wiederholung der Rechnung kamen Nordheim und Nordheim ebenfalls zu dem Glied -1 in der Formel (32). Es bleibt jedoch noch eine Diskrepanz zwischen

Aus den Erhaltungssätzen ergibt sich jetzt das Analogon der Comptonschen Streuformel:

$$\alpha'_0 = \frac{\alpha' - \varrho^2}{1 - \alpha' \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\varrho}{\alpha'_0} \right)^2} \sqrt{1 - \left(\frac{\varrho}{\alpha'} \right)^2 \cos \vartheta} \right)}. \quad (33)$$

Nebenbei sei noch der totale Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß angegeben [also nach Integration von (32) über α' oder die Winkel]:

$$Q' = \pi \left(\frac{g^2}{M} \right)^2 \cdot \frac{1 + \alpha'_0}{(1 + 2\alpha'_0 + \varrho^2)^2} \left\{ \frac{4(1 + 2\alpha'_0 + \varrho^2)}{\alpha'_0^2} + \frac{\alpha'_0 + \varrho^2}{\alpha'_0} \right\}. \quad (34)$$

Wir bemerken, daß dieser Streuquerschnitt für klein α'_0 ($\varrho \leq \alpha'_0 \ll 1$) wieder größer wird als für $\alpha'_0 \approx 1$. Er wird in diesem Fall: $Q' \approx 4\pi \left(\frac{g^2}{M} \right)^2 \cdot \frac{1}{\alpha'_0^2}$.

Der Grund liegt hier genau wie bei der Formel von Nordheim und Nordheim und wurde im Abschnitt 2 ausführlich diskutiert. Wir gehen daher nicht mehr nochmals darauf ein.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Mesotron aus dem Frequenzintervall $d\alpha'_0$ im Winkелеlement $d\Omega$ gestreut wird, und daß seine Energie am Ende $M\alpha'$ wird, ist nach dem Querschnitt (32) und dem Anfangsspektrum (31):

$$\begin{aligned} dw'(\alpha'_0, \vartheta, r) &= F_{\alpha'_0} d\alpha'_0 \frac{1}{M\alpha'_0} dQ' \\ &= \frac{1}{\pi^2 \lambda^2 \xi^2} \cdot \frac{g^2}{\hbar c} \left(\frac{g^2}{M} \right)^2 \frac{\alpha'_0 (\alpha'^2 - \varrho^2)^{3/2}}{\sqrt{\alpha'_0^2 - \varrho^2} [\alpha'_0 \alpha' - \varrho^2 (\alpha'_0 - \alpha' + 1)]} \\ &\quad \times \left\{ \left(1 + \frac{2}{\alpha'_0} \right)^2 + \frac{\alpha'}{\alpha'_0} - 1 \right\} \left[\int_0^\infty \frac{e^{-zr\sqrt{1+z^2}}}{\sqrt{1+z^2}} dz \right]^2 \\ &\quad \cdot 2\pi d(\cos \vartheta) d\alpha'_0. \end{aligned} \quad (35)$$

Wir kommen jetzt zum Kernsystem zurück. Bei der gleichen Bezeichnung $\varepsilon = E/E_p$ für die Energie des emittierten Mesotrons, gemessen in Einheiten der Anfangsenergie des Protons E_p , haben wir wieder die Transformationsformel für die Energie (7). Wie wir sehen werden, kommt der ganze Effekt im jetzigen Fall der Austauschkraft von den großen Frequenzen $\sim c\xi/r$ der Yukawa-Quanten (im Ruhssystem des Protons) her

ihrer Formel und der unsrigen (32) in den Faktoren bestehen, die durch die Abzählung der Energiezustände des emittierten Mesotrons pro Energieintervall herrühren. Sie sind aber für unser Problem unwesentlich, weil der Effekt, wie wir unten sehen werden, von großen α'_0 herrührt. Ich bin Herrn Dr. L. W. Nordheim für seine freundliche Mitteilung hierüber zu großem Dank verpflichtet.

— im Gegensatz zum Coulombschen Fall, in dem die Lichtquanten von kleinen Frequenzen der Größenordnung der Compton-Frequenz des Mesotrons $\sim \mu/\hbar$ für die Streuung am Proton am wesentlichsten sind. Wenn man näherungsweise $\sqrt{1 - \left(\frac{\varrho}{\alpha'_0}\right)^2} = 1$ setzt, also annimmt, daß nur die Frequenzen $\alpha'_0 \gg \varrho$ wichtig werden, so wird die Streuformel (33) unter Benutzung von (7):

$$\alpha'_0 = \frac{\alpha' - \varrho^2}{1 - \varepsilon}. \quad (36)$$

Übrigens können die kleinen Frequenzen $\alpha'_0 \approx \varrho$ in unserem Spektrum des Yukawa-Feldes vom Neutron nur einen kleinen Teil der Gesamtenergie enthalten. Denn sie bedeuten ja, daß diese Mesotrone fast in Ruhe sind. Nach der Voraussetzung ist aber unser Neutron sehr energiereich und hat beinahe die Lichtgeschwindigkeit. Somit gilt dies auch für das mitgeführte Yukawa-Feld, welches in Quanten α'_0 zerlegt ist. Für $\alpha'_0 = 2\varrho$ wird die Gleichung (36) schon annähernd erfüllt, wir wollen daher als die kleinste mögliche Frequenz einige ϱ annehmen. Diese Unbestimmtheit ändert nichts an der Sache, weil wie wir sagten und gleich sehen werden, der Effekt von großen $\alpha'_0 \sim k \frac{\lambda \xi}{r}$ herrührt. Wir beschränken uns im weiteren daher nur darauf, daß $\alpha'_0 \gg \varrho$ ist.

Es ist hier übersichtlicher, wenn man bei der Rücktransformation die Variable α'_0 beibehält und $\cos \vartheta$ durch ε und α'_0 nach Transformationsformel (7) und Streuformel (36) ausdrückt:

$$\cos \vartheta = \frac{\alpha'_0 (1 - \varepsilon) + \varrho^2 - \varepsilon}{\sqrt{\alpha'^2_0 (1 - \varepsilon)^2 + 2\alpha'_0 (1 - \varepsilon) \varrho^2 - \varrho^2}}. \quad (37)$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Ausstrahlung von Mesotrone der Energie $\varepsilon = E/E_p$ im Kernsystem wird nach (35) für $\alpha'_0 \gg \varrho$ dann:

$$dw(\alpha'_0, \varepsilon, r) = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{\lambda^2 \xi^2} \cdot \frac{g^2}{\hbar c} \left(\frac{g^2}{M}\right)^2 \left[\int_0^\infty \frac{e^{-zr\sqrt{1+z^2}}}{\sqrt{1+z^2}} dz \right]^2 \\ \times \left\{ (1 - \varepsilon) + \frac{4}{\alpha'_0} + \frac{4}{\alpha'^2_0} \right\} d\alpha'_0 d\varepsilon. \quad (38)$$

Der Wert von α'_0 läuft nach der Formel für $\cos \vartheta$ (37) und nach dem Anfangsspektrum (31) zwischen:

$$\frac{\varepsilon}{2(1 - \varepsilon)} \leq \alpha'_0 \leq k \frac{\lambda \xi}{r}. \quad (39)$$

Die Integration über α'_0 ergibt, wenn man die kleinen Glieder $1/\xi$ gegen 1 wegläßt:

$$dw(\varepsilon, r) = \frac{2k}{\pi \lambda \xi} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{g^2}{\hbar c} \left(\frac{g^2}{M}\right)^2 (1 - \varepsilon) d\varepsilon \left[\int_0^\infty \frac{e^{-\alpha r \sqrt{1+z^2}}}{\sqrt{1+z^2}} dz \right]^2. \quad (40)$$

Und der differentielle Wirkungsquerschnitt wird¹⁾

$$\begin{aligned} d\Phi &= 2\pi \int_{\lambda}^{\varepsilon} r dr dw(\varepsilon, r) \\ &= 4k \frac{g^2}{\hbar c} \left(\frac{g^2}{M}\right)^2 \left(\frac{M}{\mu}\right) \left(\frac{M}{E_p}\right) (1 - \varepsilon) d\varepsilon \left[\int_1^\infty \frac{dy}{\sqrt{y^2 - 1}} \int_1^\infty \frac{dz}{\sqrt{z^2 - 1}} \cdot \frac{e^{-\alpha \lambda (y+z)}}{(y+z)} \right] \\ &\approx 4k' \frac{g^2}{\hbar c} \left(\frac{g^2}{M}\right)^2 \left(\frac{M}{\mu}\right) \left(\frac{M}{E_p}\right) (1 - \varepsilon) d\varepsilon, \end{aligned} \quad (41)$$

da $\alpha \lambda = \frac{\mu}{M} \ll 1$ ist. k' ist eine andere Konstante der Größenordnung 1.

Der totale Wirkungsquerschnitt wird, da der Kern N Neutronen enthält^{2) 3)}:

$$\Phi \approx N \int_{\varepsilon=0}^1 d\Phi \approx 2k' \cdot N \cdot \frac{g^2}{\hbar c} \left(\frac{g^2}{M}\right)^2 \left(\frac{M}{\mu}\right) \left(\frac{M}{E_p}\right); \quad (42)$$

¹⁾ In diesem Querschnitt kommt der unbestimmte Zahlenfaktor k der Größenordnung 1 als Faktor vor, im Gegensatz zu dem Coulombschen Fall, wo er nur unter dem Logarithmus auftritt. Man könnte hier k berechnen, indem man die Fourier-Zerlegung der Größe $\text{grad } U$ (29) exakt ausführt. Wir wollen aber diese rechnerische Schwierigkeit aus den folgenden Gründen sparen: Die Gleichung (42) genügt, nur die Größenordnung des Querschnitts (42) festzulegen; dieser differentielle Querschnitt ist nun etwa um den Faktor $1/\xi$ kleiner als der entsprechende bei dem Coulombschen Fall (14), so daß er für die uns gestellten Fragen nicht in Betracht kommt. — ²⁾ Für die untere Grenze von ε hat man nach (39), etwa für $\alpha'_0 = 2 \varrho$,

$$\varepsilon = \frac{4 \varrho}{1 + 4 \varrho} \approx 3 \varrho.$$

— ³⁾ L. W. Nordheim und G. Nordheim (l. c.) sind auf Grund einer quantentheoretischen Störungsrechnung zu einem anderen Resultat für denselben Prozeß (über den Weg der Kernaustauschkraft) gekommen [Formel (34) ihrer Arbeit]. Bei einer Wiederholung der Rechnung mit der von ihnen benutzten Methode schien es dem Verfasser, daß in der Nordheimschen Rechnung der Fehler unterlaufen ist, daß in ihrer Formel (19a) statt des Resonanznenners $E_{s_0} - E_{s''}$ der Nenner $E_{s'} - E_{s''}$ benutzt wurde, der das Resultat wesentlich beeinflusst. Eine Durchführung der Störungsrechnung mit dem richtigen Resonanznenner führt zu erheblichen Komplikationen und wird daher hier nicht verfolgt.

und für den Energieverlust erhalten wir:

$$-\frac{\partial E_p}{\partial x} = N_a \cdot N \int_{\epsilon \sim 0}^1 \epsilon E_p d\Phi \approx \frac{2k'}{3} N_a \cdot N \frac{g^2}{\hbar c} \left(\frac{g^2}{M}\right)^2 \frac{M^2}{\mu}. \quad (43)$$

wo N_a die Anzahl der Atome pro cm^3 bedeutet. Bemerkenswert ist, daß der Energieverlust hier im Fall der Austauschkraft nicht von der Anfangsenergie des Protons E_p abhängt.

6. Diskussion der Ergebnisse. Die oben abgeleiteten Formeln gelten auch dann, wenn das ankommende Teilchen statt eines Protons ein Neutron ist. Für die Kernaustauschkraft ist dies ohne weiteres klar, und man hat hier in den Formeln nur die Neutronenzahl N durch die Protonenzahl Z des Atomkerns zu ersetzen. Im Fall der Coulomb-Kraft gilt es aber deshalb, weil der Streuquerschnitt (1) von Nordheim und Nordheim auch dann zu Recht besteht, wenn das Lichtquant, das aus dem Coulomb-Feld des Kerns stammt, statt an einem Proton an einem Neutron gestreut wird. Man kann sich dies wieder so vorstellen, daß das Neutron im Ruhssystem (jetzt des Neutrons) während eines Teiles des Prozesses in ein Proton und ein Mesotron negativer Ladung dissoziiert ist, und die Lichtwellen des Coulomb-Feldes stoßen in erster Näherung das letztere an.

Wir haben schon oben gelegentlich erwähnt, daß der Wirkungsquerschnitt für die Coulomb-Kraft um den Faktor ξ größer ist als der für die Kernaustauschkraft. Und wir haben auch verstanden, daß die Kleinheit der Wirkung im letzteren Fall in der hier angewandten skalaren Yukawa-Theorie liegt, welche den longitudinalen Charakter der stoßenden Kraft vorschreibt. In der vektoriellen Theorie des Yukawa-Feldes würden wir aber erwarten können, daß der Wirkungsquerschnitt für die Austauschkraft auf Grund des transversalen Charakters der stoßenden Kraft hier wieder den Faktor ξ gewinnen würde, so daß er mit dem entsprechenden für die Coulomb-Kraft vergleichbar wird. Die vektorielle Theorie ist aber in ihrer heutigen Form für die hohe Teilchenenergie nicht anwendbar. Infolgedessen ist die naheliegende Frage nach der Materialabhängigkeit des Prozesses, daß ein energiereiches Proton (oder Neutron) beim Durchgang durch Materie Mesotrone ausstrahlt, nach den obigen Untersuchungen noch offen geblieben. Daß die Coulomb-Kraft hier überwiegt, beruht ja, wie wir sahen, nur auf der skalaren Theorie des Yukawa-Feldes, die wir für unsere Untersuchung zugrunde gelegt haben.

Dagegen läßt sich die Frage nach dem Energieverlust des Protons (oder Neutrons) durch die Mesotroneausstrahlung wohl beantworten.

Wie wir gleich anfangs erwähnt haben, hat Johnson auf Grund des Ost-West-Effektes die Annahme gemacht, daß die aus dem Weltenraum einfallende Strahlung auch Protonen enthält. Diese energiereichen schweren Teilchen der kosmischen Strahlung würden nach der Formel (17) für den Energieverlust wohl durch ihre Spuren der Ionisationsschauer in der Wilson-Kammer und durch die beim Durchgang durch Atomkern ausgelöste Kernverdampfung, dagegen selten durch die direkte Erzeugung von Mesotronenschauern beobachtet werden können, und ihre Reichweite würde im wesentlichen durch den Ionisationsverlust allein gegeben sein, wenn ihre Energie unterhalb 10^{11} e-Volt liegt.

Es wird allgemein angenommen, daß die harte Komponente der kosmischen Strahlung vorwiegend aus den Mesotronen besteht. Da diese Teilchen nach Yukawa selbst im Vakuum in Elektronen und Neutrinos zerfallen, müssen sie ihrerseits erst in der Atmosphäre erzeugt sein. Außer dem in dieser Arbeit behandelten Prozeß für die Erzeugung der Mesotronen durch die energiereichen schweren Teilchen gibt es noch die mögliche Erzeugung derselben durch die energiereichen Lichtquanten. Es ist daher interessant, diese beiden Prozesse nach der skalaren Yukawa-Theorie zu vergleichen. Unsere Gleichung (3) stellt den totalen Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von Mesotronen durch ein Lichtquant nach Nordheim und Nordheim dar (er ist mit $N + Z$ zu multiplizieren, weil der Atomkern so viel schwere Teilchen enthält). Bezeichnen wir jetzt die Energie des ankommenden Lichtquants wieder mit k_0 ($= M\alpha_0'$), so lautet dieser Querschnitt:

$$Q = (N + Z) \pi \frac{g^2 e^2}{k_0^2} \left\{ 2 \log \left(1 + \frac{2 M k_0}{\mu^2} \right) - \frac{9}{4} + \frac{k_0}{2 M} \right\}, \quad (k_0 > \mu).$$

Er nimmt mit wachsender Energie des Lichtquants ab, und zwar für $\mu < k_0 \ll M$ wie $1/k_0^2$ und für $k_0 \gg M$ wie $1/k_0$. Demgegenüber steht der entsprechende Querschnitt für die Erzeugung von Mesotronen durch ein schweres Teilchen mit Energie E_p nach (16):

$$\Phi \approx \frac{4 Z^2}{3} \cdot \frac{g^2}{\hbar c} \left(\frac{e^2}{\mu} \right)^2 \log \frac{2 k E_p}{\mu}.$$

Er wächst mit der Anfangsenergie E_p logarithmisch an.

In der Tabelle sind die Werte der beiden Wirkungsquerschnitte für verschiedene Anfangsenergien des Lichtquants und des schweren Teilchens und für verschiedene Stoffe, die sie etwa durchsetzen, angegeben. Dabei wurden für den unbestimmten Faktor k der Größenordnung 1 in Φ einfach

gleich 1 gesetzt¹⁾ und $M/10 = \mu$ angenommen. Wir sehen daraus, daß in der skalaren Yukawa-Theorie der Querschnitt für das Lichtquant für die Anfangsenergie 10^{10} e-Volt zwar wesentlich kleiner ist als der entsprechende für das schwere Teilchen mit gleicher Energie, daß aber der letztere für große Anfangsenergie des schweren Teilchens immer noch von derselben Größenordnung ist wie der Querschnitt für das Lichtquant mit einer Energie von 10^9 e-Volt.

Tabelle. Vergleich zwischen dem Querschnitt Q für die Erzeugung eines Mesotrons durch ein Lichtquant und dem Querschnitt Φ für die Ausstrahlung durch ein schweres Teilchen für verschiedene Energien $k_0 (E_p)$ des Lichtquants (Protons). $k = 1$, $M/\mu = 10$.

k_0, E_p		O_{16}^8	Al_{27}^{13}	Fe_{56}^{26}	Pb_{208}^{82}
10^9 e-Volt	Q	$2,2 \cdot 10^{-28}$	$3,7 \cdot 10^{-28}$	$7,6 \cdot 10^{-28}$	$2,8 \cdot 10^{-27}$
	Φ	$9,2 \cdot 10^{-29}$	$2,4 \cdot 10^{-28}$	$9,7 \cdot 10^{-28}$	$9,7 \cdot 10^{-27}$
10^{10} e-Volt	Q	$4,4 \cdot 10^{-30}$	$7,5 \cdot 10^{-30}$	$1,5 \cdot 10^{-29}$	$5,8 \cdot 10^{-29}$
	Φ	$1,6 \cdot 10^{-28}$	$4,2 \cdot 10^{-28}$	$1,7 \cdot 10^{-27}$	$1,7 \cdot 10^{-26}$
10^{11} e-Volt	Q	$1,7 \cdot 10^{-31}$	$2,8 \cdot 10^{-31}$	$5,8 \cdot 10^{-31}$	$2,2 \cdot 10^{-30}$
	Φ	$2,3 \cdot 10^{-28}$	$6,2 \cdot 10^{-28}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$	$2,5 \cdot 10^{-26}$

Ein schweres Teilchen von der Energie von 10^9 bis 10^{11} e-Volt wird nach der obigen Tabelle oder nach der Formel (17) für den Energieverlust erst nach einer Schicht von ungefähr 1000 m Wasser die Hälfte seiner Energie durch Mesotronenausstrahlung verlieren. Wenn man daher annehmen würde, daß die in Meereshöhe gefundenen Mesotronen von den schweren Teilchen erzeugt sein sollten, so müßte nach der skalaren Yukawa-Theorie erstens die Intensität der energiereichen Protonen und Neutronen, die aus dem Weltenraum kommen, ungefähr um das $\frac{1000 \text{ m}}{10 \text{ m}} = 100$ fache die Intensität der gefundenen Mesotronen übertreffen (10 m $H_2O \approx$ die ganze Luftschicht über die Erde). Und zweitens müßten die aus dem Weltenraum einfallenden schnellen schweren Teilchen fast alle die Erdoberfläche erreichen können.

In den Experimenten finden wir ionisierende durchdringende Teilchen, die im Energiegebiet $\lesssim 10^9$ e-Volt als Mesotronen identifiziert werden können; denn wir können ausschließen, daß es Protonen sind wegen ihrer geringen Ionisation. Oberhalb 10^9 e-Volt dürfen wir die durchdringenden Teilchen ebenfalls mit Wahrscheinlichkeit als Mesotronen ansehen, da sich

¹⁾ Die genaue Angabe dieses Zahlenfaktors ist nicht notwendig, da der dadurch entstandene Fehler von der vernachlässigten Größenordnung ist.

ihr Spektrum und ihr Absorptionsgesetz aus der Hypothese des radioaktiven Zerfalls der Mesotronen verstehen läßt. Während wir so mit Sicherheit ausschließen können, daß es 100mal mehr Protonen als Mesotronen $\approx 10^9$ e-Volt gibt, können wir doch nach den Experimenten nicht sicher ausschließen, daß es 100mal mehr schnelle Neutronen als Mesotronen gibt, da ja die Neutronen keine direkte Spur erzeugen und nur hier und da durch Kernzertrümmerungen sichtbar würden. Wir kennen in den Experimenten der kosmischen Strahlung ferner langsame Protonen und Neutronen von einer kinetischen Energie $\approx 10^7$ e-Volt, die in der Atmosphäre um einen Faktor der Größenordnung 100 ansteigen, die also wahrscheinlich mit der weichen Komponente in Gleichgewicht sind und mit primären Protonen und Neutronen nicht direkt zu tun haben.

Obwohl also noch keine sichere experimentelle Kenntnis der energiereichen Neutronen in der kosmischen Strahlung vorliegt, und insbesondere die Anwendbarkeit der skalaren Yukawa-Theorie für die hier betrachteten Fragen zweifelhaft ist, kann der hier gemachte Vergleich doch als ein Hinweis dafür betrachtet werden, daß die Mesotronen, die in der Meereshöhe gefunden werden, in ihrer Mehrzahl auf andere Weise als durch Ausstrahlung von schweren Teilchen erzeugt sind. Eine Entscheidung über diese Frage wird aber erst in einem späteren Stadium von Experiment und Theorie möglich sein. In dieser Arbeit sollte in erster Linie das Ziel verfolgt werden, die eigenartigen Züge, die die Yukawasche Theorie der Kernfelder auf Grund der Feldladung von den elektromagnetischen Feldern unterscheidet, an dem Beispiel der Mesotronenausstrahlung in der skalaren Yukawa-Theorie zu verfolgen.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Heisenberg, für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit herzlich danken. Durch seine wertvollen Ratschläge und kritischen Bemerkungen ist erst die Bewältigung dieses gestellten Problems im Laufe der Zeit möglich geworden. Auch möchte ich hier nicht versäumen, Herrn Dr. habil. H. Euler für die zahlreichen Diskussionen meinen besten Dank auszusprechen.

(Mitteilung der Reichs-Röntgenstelle beim Staatl. Materialprüfungsamt
Berlin-Dahlem.)

Das Interferenz-Zählrohr als Hilfsmittel der Feinstrukturforschung mit Röntgenstrahlen.

Von **R. Lindemann** und **A. Trost**.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Februar 1940.)

Es wird gezeigt, daß das Zählrohr mit Dampfzusatz bei geeigneter Betriebsweise ein brauchbares Hilfsmittel für die Feinstrukturforschung darstellt. Eine Zählrohr-Anordnung für Interferenzmessungen wird beschrieben. An einigen Beispielen werden das Winkelauflösungsvermögen, die Meßgeschwindigkeit und die Eignung der Anordnung für Intensitätsmessungen untersucht.

Von den bisher üblichen Verfahren zur Bestimmung von Linien-Lage und -Intensität in der röntgenographischen Strukturforschung mit Film oder Ionisationskammer hat die Aufnahme auf dem Film den großen Vorzug der gleichzeitigen Registrierung aller Interferenzlinien; aus diesem Grunde ist die Filmaufnahme am meisten verbreitet, obwohl mindestens bei hohem Winkelauflösungsvermögen die Belichtungszeiten sehr hoch sind. Während sich dabei die Linienlage unter Berücksichtigung der Filmschrumpfung beim Entwicklungsprozeß leicht ermitteln läßt, bleiben der Intensitätsmessung enge Grenzen gezogen; denn der Proportionalitätsbereich zwischen Schwärzung und Strahlung reicht beim Film ohne Verstärkerfolie nach den Ermittlungen von R. Glocker¹⁾ nur bis zur absoluten Schwärzung von ungefähr 1,5; berücksichtigt man den chemischen Entwicklungsschleier und die unvermeidliche Grundschrumpfung durch Streustrahlen mit mindestens 0,2 absoluter Schwärzung, so lassen sich praktisch auf einem Röntgenfilm Linienintensitäten bestenfalls noch vermessen, deren Verhältnis etwa 1 : 10 ist.

Diese Schwierigkeit der Intensitätsmessung besteht nicht beim unmittelbaren Vermessen von Röntgenlinien mit Hilfe einer Ionisationskammer. Bei geeigneten Versuchsbedingungen ist der Ionisationsstrom der Röntgenstrahlenintensität in vollem Umfange proportional; man hat deshalb verschiedentlich die Ionisationskammer zur Bestimmung von Linienintensitäten und auch zur Bestimmung der Lage einer einzigen Linie herangezogen. Dagegen ist dieses Verfahren nicht geeignet zum Ausmessen voll-

¹⁾ R. Glocker, *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*, S. 60. Berlin, Jul. Springer, 1936.

ständiger Interferenzdiagramme; denn im Gegensatz zum Film ist man gezwungen, die ganze vom Präparat ausgehende Interferenz- und Streustrahlung z. B. in der Äquatorebene Punkt für Punkt abzutasten. Dies führt bei Benutzung einer Ionisationskammer zu untragbar langen Meßzeiten. Dazu kommt, daß die Ionisationskammer, wenn sie im Rahmen ihrer Möglichkeiten strahlungsempfindlich sein soll, verhältnismäßig große Abmessungen aufweist. Aus diesen Gründen blieb das Anwendungsgebiet der Ionisationskammer auf die genaue Bestimmung von Lage und Intensitäten einzelner Linien in wissenschaftlichen Laboratorien beschränkt.

Bei dieser Sachlage scheint es überraschend, daß das strahlungsempfindlichere Zählrohr bisher offenbar sehr wenig an Stelle der Ionisationskammer benutzt wurde. Der Grund liegt in dem begrenzten zeitlichen Auflösungsvermögen der bisher bekanntgewordenen Zählrohre und in der zum Teil dadurch bedingten Art der Registrierung der Zählrohrstöße. Die Erholungszeit der Zählrohre, d. h. die Zeit zwischen einem Entladungsstoß und der Bereitschaft des Zählrohres, einen nächsten Stromstoß zu bilden, betrug bei den von Geiger und Müller¹⁾ entwickelten Zählrohren etwa $1/100$ sec; damit ist genügend Proportionalität zwischen Anzeige und Strahlung nur dann gesichert, wenn die Strahlung durchschnittlich höchstens 10 Stöße in der Sekunde hervorruft. Mit den Zählrohren mit Dampfzusatz²⁾ konnte dieser Proportionalitätsbereich schon wesentlich vergrößert werden, so daß Messungen bis zu Strahlungen möglich sind, die 1000 Stöße in der Sekunde hervorrufen. Aber auch dieses Auflösungsvermögen reichte nicht aus, um die kräftigsten Interferenzlinien quantitativ zu vermessen; denn es war üblich, mit Zählwerken zu registrieren, die ihrerseits nur bis zu $1/100$ sec Auflösungsvermögen besitzen, so daß selbst bei Verwendung von Zählrohren mit Dampfzusatz höchstens 10 Stöße in der Sekunde registriert werden konnten. Aus diesem Grunde wären, wie bei der Ionisationskammer, sehr große Meßzeiten zur Durchführung genauer Messungen erforderlich gewesen.

Untersuchungen in der Reichs-Röntgenstelle ergaben, daß die Zählrohre mit Dampfzusatz bei geeigneter Betriebsweise auch praktisch beliebig hohe Stoßzahlen zu messen gestatten. Sie erlauben außerdem die Anwendung der Zählrohrstrommessung³⁾ und damit eine für beliebig hohe Stoßzahlen geeignete Registrierung. Die Strahlenintensität wird bei dem in der Reichs-Röntgenstelle entwickelten Gerät direkt durch den Ausschlag eines Milliampereometers angezeigt.

¹⁾ W. Müller u. H. Geiger, Phys. ZS. **29**, 839, 1928. — ²⁾ A. Trost, ebenda **105**, 399, 1937. — ³⁾ A. Trost, Metallw. **18**, 687—689, 1939; ausführliche Veröffentlichung erfolgt demnächst.

Die folgenden Ausführungen sollen zeigen, daß sich viele Aufgaben der röntgenographischen Feinstrukturforschung mit diesem Zählrohrgerät besser und schneller lösen lassen als dies mit den bisher üblichen Verfahren möglich ist.

Das Zählrohrgerät.

Das Zählrohrgerät ist zur röntgenographischen Feinstrukturforschung nur brauchbar, wenn es sowohl sehr starke als auch sehr schwache Intensitäten zu messen gestattet. Um außerdem rasch messen zu können, sind große sekundliche Stoßzahlen erforderlich; diese sind abhängig von der Strahlungsintensität und der Zählrohrempfindlichkeit. Da nun die Strahlungsintensität mehr oder weniger vorgegeben und relativ gering ist, muß die Zählrohrempfindlichkeit möglichst groß sein. Endlich sind aus aufnahmetechnischen Gründen (Verwendung zu Rückstrahlaufnahmen) kleine Abmessungen des Zählrohres erwünscht.

Das Elektrodensystem des nach diesen Gesichtspunkten entwickelten Zählrohres ist in einem Glaskolben eingeschmolzen. Der Durchmesser des Kathodenzylinders beträgt 20 mm. Glaskolben und Kathodenzylinder haben ein seitliches Fenster von zweimal 20 mm² zum Strahlenaustritt. Über dieses Fenster ist eine Aluminiumfolie von $\frac{1}{100}$ mm Dicke gasdicht aufgekittet. Der Glaskolben ist auf einem Sockel befestigt, der die in Bernstein geführten elektrischen Zuleitungen enthält. Das Zählrohr wird in das Endverschlußstück eines gummiisolierten Kabels eingesteckt, das zum Meßgerät führt. Durch Verwendung eines hochatomigen Füllgases wurde erreicht, daß auf dem kurzen Strahlungswege von nur 20 mm im Zählrohr etwa 50 % aller auf das Zählrohr fallenden Strahlenquanten absorbiert und damit zur Anzeige ausgenutzt werden. Die Füllung enthält außerdem einen bestimmten Dampfzusatz, der für das Auflösungsvermögen und die Betriebssicherheit des Zählrohres von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Der aus vielen Einzelstößen zusammengesetzte Zählrohrstrom wird im Meßgerät über einen Widerstand geführt. Der an ihm entstehende Spannungsabfall wird durch einen parallelgeschalteten Kondensator passender Größe über die gewünschte Meßzeit gemittelt. Dieser Spannungsabfall wird an das Gitter einer Verstärkerröhre gelegt; der Anodenstrom dieser Röhre ist ein Maß für die Strahlungsintensität und wird mit einem Milliampere-meter gemessen.

Durch Veränderung des Widerstandes und der Zählrohrspannung ist die Empfindlichkeit des Gerätes in weiten Grenzen regelbar, so daß Strah-

lungen gemessen werden können, deren Intensitäten sich wie $1:10^6$ verhalten. Je höher die Strahlungsintensität ist, desto kleiner ist die benötigte Meßzeit. Beispielsweise verursachen Strahlungsleistungen von 10^{-7} r/sec etwa 10 Zählrohrstöße in der Sekunde und können daher in 1 Minute auf $\pm 4\%$ genau vermessen werden; Strahlungsleistungen von 10^{-3} r/sec können dagegen in $1/10$ sec mit der Meßgenauigkeit von $\pm 1\%$ bestimmt werden.

Bei der im 4. Abschnitt beschriebenen Ausmessung der α_1 -Linie einer (200)-Reflexion eines NaCl-Kristalls lag die zur Messung gelangende Linienintensität in der Größenordnung von 10^{-3} r/sec.

Die Zählrohr-Interferenzkammer.

Beim Bau einer Zählrohr-Interferenzkammer sind einige gegenüber der Film-Interferenzkammer neue Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Während

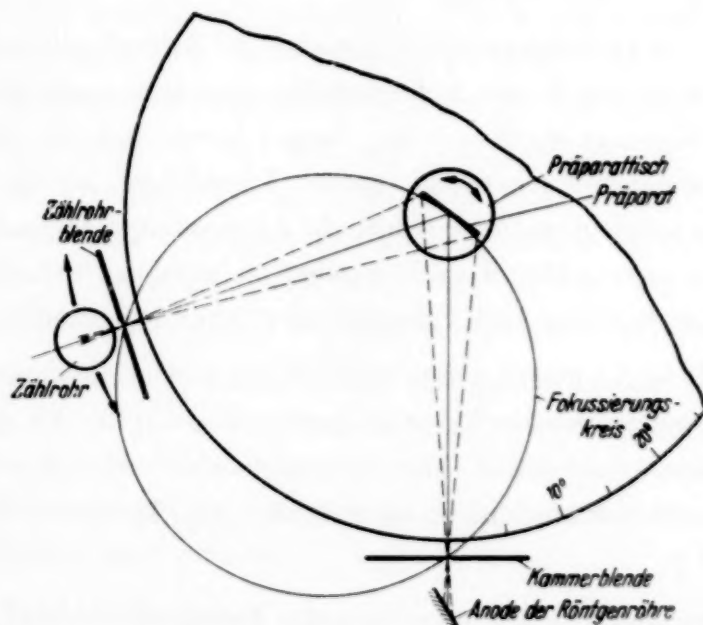


Fig. 1. Anordnung von Zählrohr, Blenden und Präparat bei der Zählrohr-Interferenzkammer.

der Film die vom Präparat ausgehenden Interferenzlinien und Streustrahlen gleichzeitig aufnimmt, kann diese Strahlung mit dem Zählrohr nur schrittweise, beispielsweise in der Äquatorebene, abgetastet werden. Diesem grundsätzlichen Nachteil der Zählrohrmessungen gegenüber der Filmaufnahme stehen jedoch zwei Vorzüge gegenüber: Für jede einzelne Winkelstellung kann, wie beim Vermessen von Interferenzlinien mit der Ionisations-

kammer, die Braggsche Fokussierungsbedingung¹⁾ (Fig. 1) angewendet werden und damit die Intensität jeder Interferenzlinie weitgehend gesteigert werden. Diese ermöglicht in Verbindung mit der hohen Empfindlichkeit des Zählrohres kurze Meßzeiten, so daß ein großer Winkelbereich in relativ kurzer Zeit ausgemessen werden kann. Ferner bietet sich die Möglichkeit, durch Anwendung einer Spaltblende vor dem Zählrohr und durch Abschirmung des Zählrohres die Wirkung störender Streustrahlung auszuschalten; denn in das Zählrohr fällt nur die Strahlung, die in den durch Spaltblende und Zählrohrfenster bedingten Öffnungswinkel einstrahlt. Dadurch wird die von der röhrennahen Einfallsblende, von der Luft oder von anderen Kammerteilen herrührende Streustrahlung von der Messung weitestgehend ausgeschaltet. Durch diese beiden Vorzüge heben sich bei der Zählrohrmessung die Interferenzlinien wesentlich stärker vom Untergrund ab als in der Filmkammer. Vor allem aber kann man mit dem Zählrohr noch sehr schwache Interferenzlinien vermessen, die auf dem Film in der Untergrundschwärzung verschwinden.

Die hohe Strahlungsempfindlichkeit des Zählrohres und der große Intensitätsgewinn durch die Fokussierung gestatten auch die Benutzung eines großen Kammerdurchmessers. Damit lassen sich die Messungen bei gleicher Dispersion einfacher und rascher durchführen als dies mit kleinen Filmkammern möglich ist; denn sämtliche Abmessungen (Blenden, Präparatdicke) können entsprechend größer gehalten werden; außerdem wird die Justierung von Blenden und Präparat wesentlich vereinfacht.

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Überlegungen kann man einen rund 10mal so großen Kammerdurchmesser als bei der üblichen Filmkammer wählen, ohne daß die Ausmessung selbst schwacher Linien durch große statistische Schwankungen oder durch lange Meßzeiten beeinträchtigt würde.

Der Kammerradius, gemessen von der Präparatmitte bis zur Strahleneintrittsblende bzw. bis zur Zählrohrblende, beträgt 25 cm. Die Eintrittsblende ist auswechselbar und als Schlitzblende ausgebildet. Das Präparat wird auf einen verstellbaren Drehtisch aufgesetzt und zwar so, daß die Achse der Interferenzkammer in der Oberfläche des reflektierenden Präparates liegt. Zur Erfüllung der Fokussierungsbedingung dreht sich der Präparatträger zwangsläufig mit der halben Winkelgeschwindigkeit des Schwenkarms, der das Zählrohr und die Zählrohrblende trägt. Der

¹⁾ Siehe z. B. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, S. 89. Berlin, Ju'. Springer, 1936.

Schwenkarm läuft über einen Teilkreis von 40 cm Durchmesser mit einer Teilung von $15'$ zu $15'$. Mit Hilfe eines Nonius kann jede Winkeleinstellung auf $1'$ genau vorgenommen werden. Ein Übersetzungsgetriebe ermöglicht langsame Winkeländerungen entweder von Hand oder durch Motorantrieb.

Das Zählrohr selbst befindet sich in einem Bleimantel, der nur die Zählrohrblende offen läßt. Die Schlitzblenden vor dem Zählrohr sind auswechselbar und haben Spaltbreiten von 0,1–2,5 mm und Höhen von 10 und 20 mm.

Durchführung einiger Feinstrukturuntersuchungen mit der Zählrohr-Interferenzkammer.

1. *Aufnahme eines Pulverdiagramms.* Als Strahlungsquelle wurde eine Röhre mit Cu-Antikathode und 40 mA Belastbarkeit bei einer Betriebsspannung von 25 kV benutzt. Die β -Strahlung wurde in einem 0,05 mm dicken Nickelfilter weitgehend absorbiert. Das zu untersuchende Pulver, ein Phosphat-Düngemittel (α -Tricalciumphosphat), wurde auf einem $15 \times 20 \text{ mm}^2$ großen Aluminiumblech in etwa 0,5 mm dicker Schicht mit Zaponlack aufgeschwemmt und auf dem Präparattisch der Interferenzkammer justiert. Die Eintritts- und Zählrohrblenden waren 0,5 mm breit. Die Ablesung am Meßinstrument des Zählrohrgeräts erfolgte von 5 zu 5 Winkelminuten. Zusätzlich wurden die Maxima der Linien genau eingestellt und ihre Reflexionswinkel auf dem Nonius des Teilkreises abgelesen. Die Ausmessung erfolgte über einen Winkelbereich von 19 bis 67° ($9^\circ 45' < \vartheta < 33^\circ 30'$). Für die Registrierung der hierzu notwendigen 288 Meßpunkte wurden $1\frac{1}{4}$ Stunden benötigt. Die Meßwerte wurden mit den ϑ -Werten als Abszisse und der Anzeige des Milliamperemeters als Ordinate auf Millimeterpapier aufgetragen.

Um das Zählrohrdiagramm mit der Photometerkurve eines Filmdigramms zu vergleichen, wurde die gleiche Substanz auf einen Glasfaden von 0,1 mm Durchmesser aufgestäubt (als Bindemittel diente Zaponlack), in einer handelsüblichen zylindrischen Debye-Kammer von 58,9 mm Durchmesser auf Agfa-Laue-Film aufgenommen und mit einem Zeissphotometer bei $1,5 \times 0,1 \text{ mm}$ Spaltgröße photometriert. Die Vergrößerung beim Photometrieren wurde so gewählt, daß die Abszissen beider Diagramme in der Wiedergabe ungefähr gleich groß sind (s. Fig. 2).

Der mit dem Zählrohr gewonnene Linienzug zeigt nicht nur wesentlich geringere Schwankungen, sondern darüber hinaus haben die Linien eine

sichtlich stärkere Erhebung über den Untergrund; auch sind die Interferenzlinien weit besser getrennt als bei der Photometerkurve. Die zur Gewinnung der Zählrohrkurve benötigte Zeit ist fast die gleiche wie die zur Herstellung

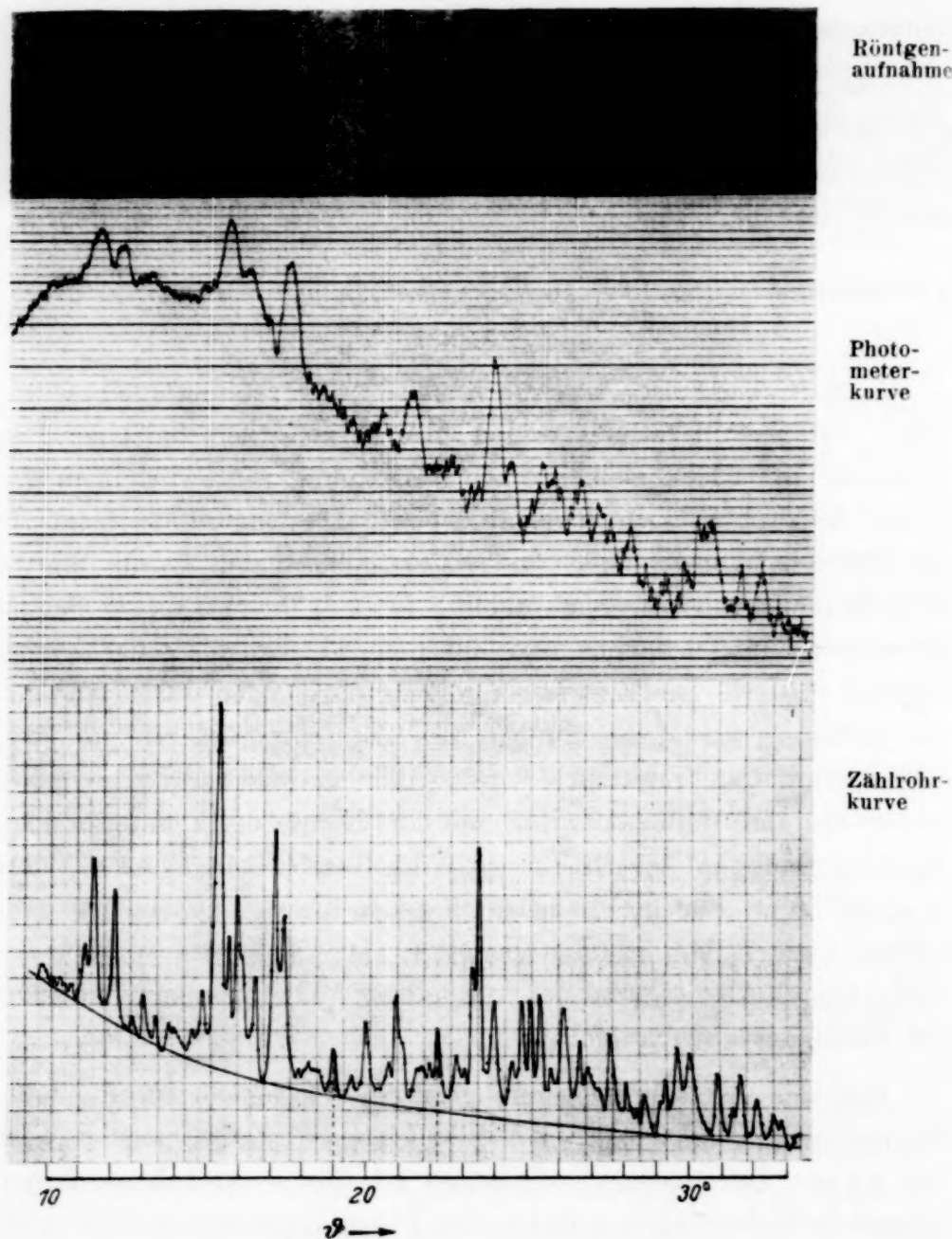


Fig. 2. Vergleich von Debye-Aufnahmen, Photometerkurve und Zählrohrkurve an α -Tricalciumphosphat.

des Debye-Films. Interessiert man sich nur für die Linienlage, so hat man bei dem Zählrohrverfahren nur die Linienmaxima zu notieren, braucht daher erheblich weniger Meßpunkte und kommt mit etwa $\frac{1}{3}$ der oben angegebenen Meßzeit aus.

2. Das Winkelauflösungsvermögen. Ein natürlich gewachsener NaCl-Kristall (Staßfurt) wurde längs der (100)-Fläche gespalten und mit [100] als Drehachse in der Interferenzkammer justiert. Die Eintrittsblende und die Zählrohrblende hatten Spaltbreiten von je 0,1 mm. Durch eine

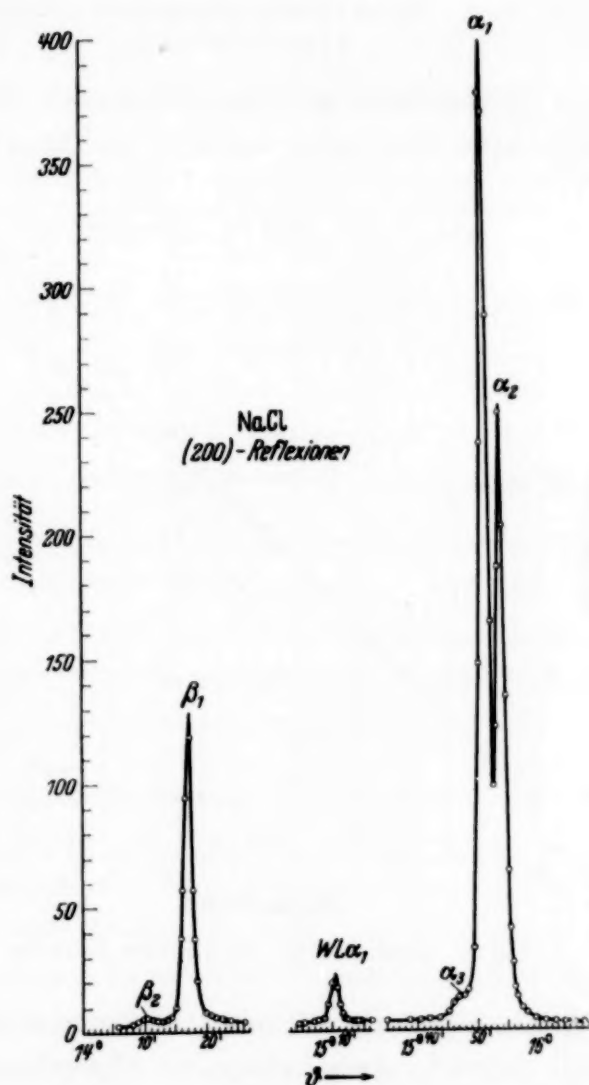


Fig. 3. NaCl, (200)-Reflexionen.

zusätzliche Unterteilung der Antriebsachse des Zählrohr- und Präparat-tisch-Getriebes war noch eine Ablesung von 20'' möglich. Sowohl die α - als auch die β -Linien der (200)-Reflexion wurden vermessen und die erhaltenen Werte in einem Diagramm aufgetragen (Fig. 3).

Die Zählrohrkurve zeigt eine sehr gute Trennung sowohl der β_1 - und β_2 - als auch der α_1 -, α_2 - und α_3 -Linien. Bei der großen Linienintensität und damit der hohen Stoßzahl im Zählrohr ist die erforder-

liche Einstellzeit für eine Ablesung sehr klein und hängt nur von der Trägheit des Anzeigeelements (etwa $\frac{1}{10}$ sec) ab. Deshalb läßt sich eine mechanische Registrierung äußerst schnell durchführen. So braucht man zum selbsttätigen Aufzeichnen des α -Triplets ($\vartheta = 15^\circ 45'$ bis $\vartheta = 15^\circ 55'$) mit einem Registriergerät bei der gleichen Meßgenauigkeit wie bei der von Hand vorgenommenen Messung nur wenige Sekunden.

Mit einfachen Hilfsmitteln ist hier bei großer Meßgeschwindigkeit eine ungewöhnlich hohe Dispersion erreicht: sie hängt im wesentlichen

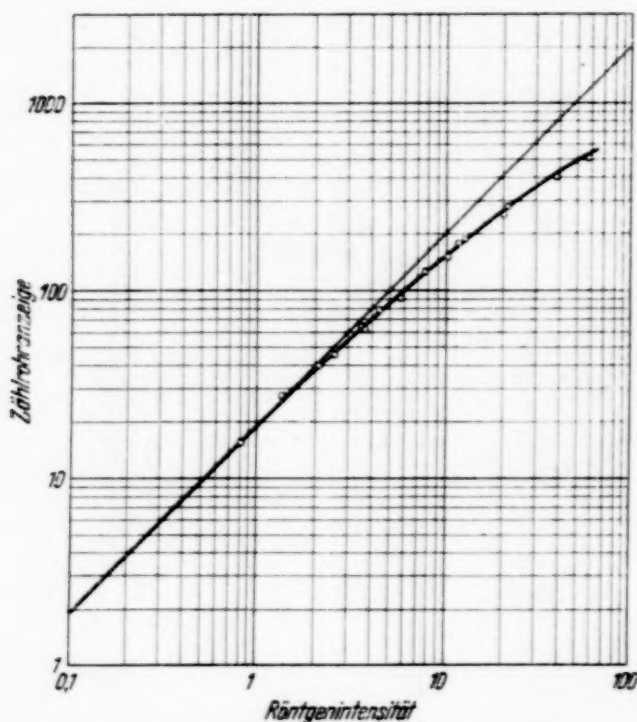


Fig. 4. Eichkurve für Feinstruktur-Zählrohr.

nur von der Wahl geeigneter Blenden und deren genauer Justierung ab. Es ist daher möglich, durch geeignete Maßnahmen hinsichtlich der Bauart des Interferenzgerätes das Winkelauflösungsvermögen noch erheblich weiter zu bringen.

3. *Intensitätsmessungen.* Aus der Zählrohrkurve der (200)-Reflexionen an NaCl (Fig. 5) ergeben sich die folgenden Verhältnisse der Zählrohranzeigen

$$\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \alpha_3 : \beta_2,$$

$$100 : 62 : 31 : 1,3 : 1.$$

Wiederholte Ausmessungen zeigten nur 1 % Schwankungen. Da die Zählrohre nur ein endliches Auflösungsvermögen besitzen und die Kennlinie

der Verstärkerröhre nicht völlig linear ist, muß man die Zählrohranzeigen mit einer Eichkurve korrigieren, wenn man die genauen Intensitätswerte erhalten will. Unter Benutzung einer Eichkurve (Fig. 4), die mit Hilfe veränderlicher Blenden vor dem Zählrohrspalt hergestellt wurde, ergaben sich die wahren Intensitätsverhältnisse zu

$$\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \alpha_3 : \beta_2,$$

$$100 : 49,6 : 16,4 : 0,67 : 0,53.$$

R. Glocker¹⁾ gibt für die entsprechenden Intensitätsverhältnisse der Wo-K-Strahlung die folgenden Werte an:

$$\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \beta_2 : \alpha_3,$$

$$100 : 50 : 20 : 4 : 3$$

und bemerkt, daß die Intensität von β_2 stark veränderlich ist und bei Cu einen Mindestwert 0,15, bezogen auf $\alpha_1 = 100$, erreicht.

Die Eichkurve zeigt, daß bei Vermessung schwacher Intensitäten strenge Proportionalität zwischen Zählrohranzeige und der auf das Zählrohr fallenden Intensität besteht; bei starken Intensitäten beobachtet man geringe Abweichung von der Proportionalität. Die Intensitätsmessungen lassen sich schnell und mit geringem Fehler durchführen.

4. *Teilchengrößenbestimmung.* Zur Teilchengrößenbestimmung nach v. Laue-Brill²⁾ wurde als Präparat ein Ruß benutzt, wie man ihn zur Bunaherstellung benötigt. Der Ruß wurde in der gleichen Weise wie unter 1. beschrieben, auf ein Aluminiumblech aufgeschwemmt, die Interferenzlinie (002) auf beiden Seiten des Primärstrahls mit dem Zählrohrgerät mit ungefähr 80 Ablesungen vermessen und die Ergebnisse in einem Diagramm aufgetragen. Nach Abzug der Grundschwärzung wurde der Linienzug nochmals aufgezeichnet. Die Halbwertsbreite der (002)-Reflexion am Ruß ergab im Mittel 6,7°, die Abweichung der beiden Messungen vom Mittelwert ist nur geringfügig und beträgt 0,1°. Die mit Hilfe der Formeln von v. Laue-Brill errechnete Teilchengröße beträgt 12,3 Å.

Um einen Vergleich mit einer photographisch gewonnenen Teilchengrößenbestimmung zu haben, wurde der Ruß in einem Markröhrchen von

¹⁾ R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, S. 102–103. Berlin, Jul. Springer, 1936. — ²⁾ Siehe z. B. die zusammenfassende Arbeit von H. Halberstadt, Die Meßtechnik XV, S. 21–26 und 42–47, 1939.

0,5 mm Durchmesser in einer zylindrischen Debye-Kammer aufgenommen. Die Debye-Aufnahme wurde mit einem Zeiss-Photometer ausphotometriert und die Grundschwärzung in der üblichen Weise abgezogen; die Halbwertsbreiten ergaben im Mittel 6.8° , die Abweichungen der beiden Einzelmessungen vom Mittelwert sind erheblich, nämlich 0.56° .

Vergleicht man die Zählrohrkurve mit der Filmphotometerkurve (Fig. 5), so sieht man deutlich, daß die erstgenannte sehr geringfügige

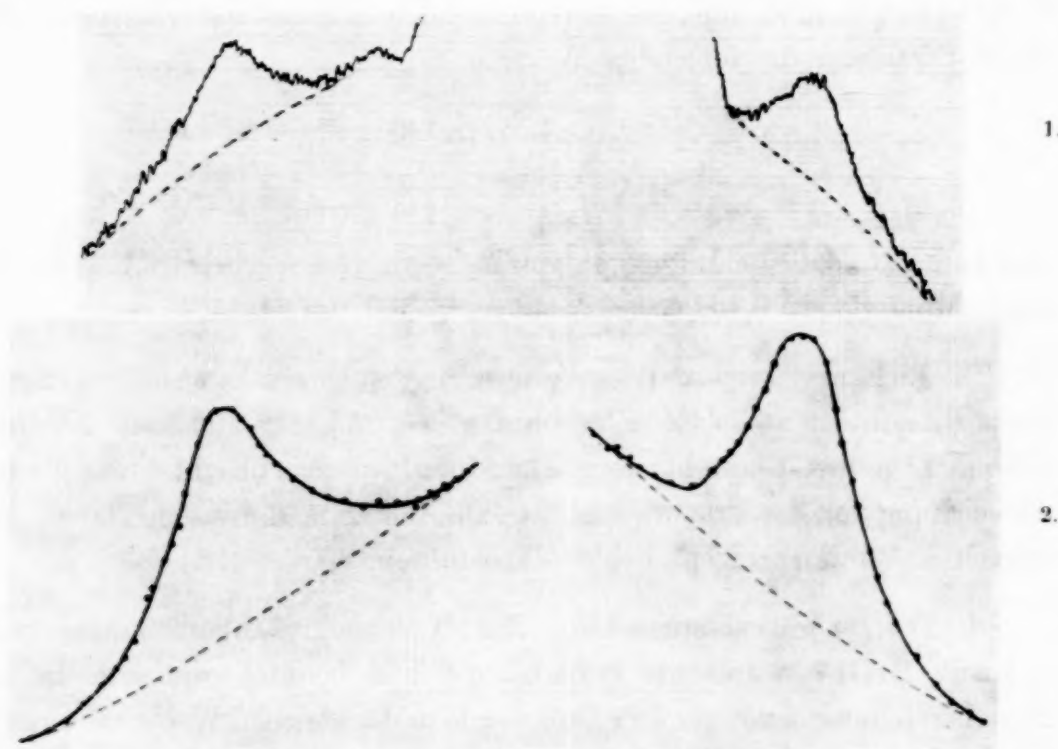


Fig. 5. Vergleich von Filmphotometerkurve (1) und Zählrohrkurve (2) der (002)-Reflexion an einem Ruß.

Schwankungen, bedingt durch statistisch regellose Verteilung der Stöße, aufweist. Auch hebt sich der Linienzug stark von dem Streustrahlungsuntergrund ab. Dagegen zeigt die Filmphotometerkurve sehr erhebliche Schwankungen. Aus diesen Gründen ist die Zählrohrmessung erheblich genauer als die Filmmessung.

Die benötigte Meßzeit für die Zählrohrkurve beträgt bei der punkweisen Ausmessung nur 20 Minuten, während allein zur Belichtung des Debye-Films schon $1\frac{1}{4}$ Stunden erforderlich waren. Es zeigt sich, daß die Zählrohrmessung einen wesentlich geringeren Zeitaufwand erfordert als die Filmmethode, wenn es sich nur um die Ausmessung einer einzelnen Linie

handelt; somit ist das Zählrohr-Interferenzgerät insbesondere auch für die röntgenographische Spannungsmessung hervorragend geeignet¹⁾.

Zusammenfassung.

Die bisher üblichen Verfahren zur Bestimmung der Lage und Intensität von Debye-Linien in der röntgenographischen Feinstrukturforschung und ihre Nachteile werden besprochen. Die Forderungen an ein diese Verfahren ergänzendes Zählrohrgerät werden aufgestellt.

Eine neue, in der Reichs-Röntgenstelle entwickelte Zählroheinrichtung gestattet sowohl die Messung sehr geringer als auch sehr hoher Intensitäten; Intensitätsverhältnisse von $1:10^6$ können noch gemessen werden. Die Strahlungsintensität wird direkt durch den Ausschlag eines Milliampere-meters angezeigt. Dabei wird ein für weiche Röntgenstrahlen besonders empfindliches Feinstruktur-Zählrohr verwendet.

Die Zählrohr-Interferenzkammer hat einen Durchmesser von 500 mm; die Reflexionswinkel lassen sich auf $1'$ genau ablesen. Mit Hilfe dieses Zählrohr-Interferenzgerätes werden einige Feinstrukturuntersuchungen durchgeführt und mit den entsprechenden Filmaufnahmen verglichen:

1. Bei der Aufnahme eines Pulverdiagramms zeigt der mit dem Zählrohr gewonnene Linienzug, verglichen mit der Film-Photometerkurve, wesentlich geringere Schwankungen als die Photometerkurve. Darüber hinaus haben die Linien auch eine sichtlich stärkere Erhebung über der Streustrahlung, so daß auch noch sehr schwache Linien vermessen werden können. Die zur Gewinnung der Zählrohrkurve benötigte Zeit ist etwa die gleiche wie die zur Herstellung des Debye-Films.

2. Das Winkelauflösungsvermögen ist sehr groß; so sind die nur $2\frac{1}{2}'$ voneinander entfernt liegenden $\text{Cu } K\alpha_1$ - und $\text{Cu } K\alpha_2$ -Linien der (200)-Reflexion an NaCl sehr gut getrennt. Die Meßgeschwindigkeit, verglichen mit der einer Filmaufnahme, ist sehr groß; es läßt sich z. B. das $\text{Cu } K\alpha$ -Triplet mit einem Registriergerät in einigen Sekunden aufzeichnen.

3. Bei Vermessung schwacher Intensitäten herrscht lineares Verhältnis zwischen Zählrohranzeige und der auf das Zählrohr fallenden Intensität; bei starken Intensitäten zeigt die Eichkurve eine geringe Abweichung von der Proportionalität.

4. An Hand eines Beispiels — Bestimmung der Teilchengröße von einem Ruß — wurde gezeigt, daß das Zählrohr-Interferenzgerät wegen der

¹⁾ Eine für diesen Zweck besonders geeignete Zählrohrkammer ist im Bau.

sehr geringen Meßzeit bei hoher Meßgenauigkeit besonders große Vorteile für die Verfahren bietet, bei denen das Vermessen nur einer einzigen Linie notwendig ist (Teilchengrößenbestimmung, Spannungsmessung).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, mit deren Hilfe die beschriebenen Arbeiten von der Reichs-Röntgenstelle durchgeführt werden konnten, sind wir zu Dank verpflichtet; desgleichen danken wir dem Leiter der Reichs-Röntgenstelle, Herrn Dr.-Ing. R. Berthold, für die rege und fördernde Anteilnahme an diesen Untersuchungen.

Molybdän-Thor*).

Von H. Nelting, Hamburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1940.)

Es werden die Aktivierungsbereiche von Mo—Th festgestellt und Aktivierungskurven bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Weiterhin wird eine Anschauung über den Diffusionsvorgang dargelegt und eine Theorie entwickelt, welche die Messungen erklärt. Endlich wird der Diffusionskoeffizient für Thor durch Molybdän bestimmt und in Übereinstimmung mit dem von Dushman auf andere Weise bestimmten gefunden.

I. Einleitung. Zur Vermeidung der Rekristallisationserscheinung erhalten Wolfram- und Molybdändrähte, die als Glühkathoden benutzt werden, beim Entstehungsprozeß einen Zusatz von Thoroxyd (kornverkleinernde Wirkung). Bei geeigneter Wärmebehandlung (Aktivierung) zeigen solche thorierten Kathoden eine mehrere Zehnerpotenzen höhere Elektronenemission als die entsprechenden Reinmetalldrähte. Das Thoroxyd wird durch genügend hohes Erhitzen reduziert. Das entstehende metallische Thorium im Innern des Drahtes diffundiert in bestimmten Temperaturbereichen an die Kerndrahtoberfläche und erzeugt auf dieser einen aktiven Thorfilm. Die adsorbierten Thorionen bilden eine Dipolschicht, deren positive Ladung nach außen weist und die den Potentialsprung an der Oberfläche und somit die Austrittsarbeit herabsetzt. Solche Kathoden zeigen daher schon bei geringen Temperaturen eine hohe spezifische Emission. Thorierte Wolframdrähte sind eingehend von Langmuir¹⁾, Clausing²⁾ und Brattain und Becker³⁾ untersucht worden. Im folgenden wird nun über Untersuchungen am thorierten Molybdän berichtet.

Zur Klärung einiger wesentlicher Begriffe sei noch folgendes kurz⁴⁾ gesagt. Die „Aktivierungskurve“ gibt die prozentische Bedeckung der Metalloberfläche mit Thorionen als Funktion der Aktivierungszeit wieder. Als Bedeckungsbegriff wird der von Brattain und Becker (l. c.) definierte und mit f bezeichnete benutzt. ($f = t/t_m$; es zeigte sich bei den genannten Autoren, daß die Aktivierungskurven stets ein Maximum aufwiesen. t_m ist die Aktivierungsdauer bis zu diesem Maximum.) Es wird das Beckersche Bedeckungsmaß (f) zugrunde gelegt, da das von Langmuir definierte (θ) nach

*) Vgl. Dissertation H. Nelting, Hamburg 1939.

¹⁾ I. Langmuir, Phys. Rev. (II) **22**, 357—398, 1923. — ²⁾ P. Clausing, Physica **7**, 193, 1927. — ³⁾ W. Brattain u. A. Becker, Phys. Rev. (15) **43**, 428—450, 1933. — ⁴⁾ Zur eingehenden Orientierung muß auf die angegebene Literatur verwiesen werden.

eigener späterer Feststellung für thoriierte Kathoden als nicht anwendbar erkannt wurde¹⁾.

Die Aktivierungskurve wird nun erhalten, indem die Zunahme des Sättigungsstromes bei einer fest gewählten Temperatur (Testtemperatur) gemessen wird in Abhängigkeit von der Brenndauer bei Aktivierungstemperatur (Aktivierungszeit). Aus dem Sättigungsstrom mit Hilfe der Formel²⁾

$$\Theta = \frac{\ln i_s - \ln i_w}{\ln i_v - \ln i_w} \quad (1)$$

wird erst Θ bestimmt. Θ wird dann auf Grund der von Brattain und Becker (l. c.) angegebenen Formel

$$f = 0,97 \cdot \log_{10} (1 - 0,88 \cdot \Theta) \quad (2)$$

auf f umgerechnet. f in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen, gibt die „Aktivierungskurve“. Solche Kurven werden für Mo—Th bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Konzentrationen aufgenommen und der analytische Zusammenhang zwischen der Bedeckung f und der Aktivierungszeit t entwickelt.

II. Experimentelle Grundlagen. Der thoriierte Molybdändraht (Sorte Mog-Draht der Deutschen Glühfadenfabrik) wurde von der Firma Siemens und Halske für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Die Röhren wurden mit allen für extremes Vakuum erforderlichen Versuchsmaßregeln gepumpt und abgezogen. Es wurde weiterhin die Sorptionsfähigkeit der Tantalanoden ausgenutzt, so daß ein Vakuum von 10^{-7} mm Hg und besser sichergestellt war. Die Temperaturmessung geschah mit einem Mikropyrometer nach Goetz. Für die Umrechnung der schwarzen auf die wahre Temperatur wurden die in den Critical Tables von Worthing⁴⁾ angegebenen A_2 -Werte für reines Molybdän zugrunde gelegt⁵⁾.

Da Emissionsströme von 10^{-10} Amp. gemessen werden mußten, wurde ein Spiegelgalvanometer von Hartmann und Braun mit einer Empfindlichkeit von $4 \cdot 10^{-11}$ Amp./mm/m benutzt. Um Isolationsströme zu vermeiden, wurde die ganze Apparatur auf Marmor isoliert aufgebaut. Die Anodenspannung und Heizspannung lieferten Akkumulatoren. Die Anodenspannung betrug bei allen Versuchen 100 Volt, eine Spannung, die bei der gegebenen Elektrodenanordnung eine gute Sättigung gab.

¹⁾ W. Brattain u. A. Becker, l. c. — ²⁾ I. Langmuir, l. c. — ³⁾ Index s bedeutet der jeweilig gemessenen Bedeckung entsprechend; Index w bedeutet einer reinen Wolframoberfläche entsprechend; Index v bedeutet einer mit Thor vollbedeckten Oberfläche entsprechend. — ⁴⁾ Worthing, Critical Tables. — ⁵⁾ Dieses ist berechtigt, da einatomare Schichten auf das Strahlungsvermögen keinen Einfluß haben.

III. Meßergebnisse. Um nun die Wärmebehandlung, die zur Erzeugung der Aktivität thorierter Molybdändrähte erforderlich ist, festzustellen, war es notwendig, die einzelnen Arbeitsbereiche der Reduktion, der Entaktivierung (Verdampfung), der Aktivierung (Diffusion) und den Meßbereich zu bestimmen. Es muß hier gleich erwähnt werden, daß die Bereiche nicht scharf abgegrenzte Temperaturbereiche sind, in denen nur einer dieser Vorgänge vonstatten geht, vielmehr sind die Bereiche dadurch charakterisiert, daß jeweils zwei Vorgänge vorhanden sein können, einer davon aber den anderen bei weitem überwiegt.

Zunächst mußte der Reduktionsbereich festgestellt werden. Zu diesem Zweck wurde eine Mo-Th-Röhre beim Pumpprozeß nicht höher als 2000°K geheizt. Man erreicht hierdurch schon eine ausreichende Entgasung bei genügend langer Heizdauer und häufigerem An- und Abschalten der Heizspannung (Kathodenatmung). Eine mehrstündige Brenndauer auf 1700°K (aus den Vorversuchen festgestellte Aktivierungstemperatur) brachte keine Emissionszunahme; eine Reduktion konnte also noch nicht erfolgt sein. Nun wurde die Kathode für 3 min auf 2100°K gehalten. Eine Emissionszunahme war nicht festzustellen. Erst bei 2200°K zeigt sich eine langsame Emissionszunahme. Ein 2 Minuten langes Glühen auf 2300°K erwies sich schon als ausreichende Reduktion, um bei 1700°K Aktivierungskurven, wie sie später gezeigt werden, zu erhalten. Der Reduktionsbereich ist nach oben begrenzt durch die für Molybdän höchstzulässige Temperatur von 2400°K , bei der schon ein Dampfdruck des Molybdäns von $5 \cdot 10^{-5}$ Tor vorhanden ist. Bei mehreren Röhren wurden dieselben Versuchsergebnisse erhalten.

$$\text{Reduktionsbereich } (T_R): T = 2200 - 2400^{\circ}\text{K}.$$

Nach erfolgter Reduktion wurde ein Mo-Th-Draht bei 1700°K aktiviert. Nach Erreichung des Emissionsmaximums wurde übereinstimmend mit Dushman¹⁾ eine Austrittsarbeit von 2,60 Volt gefunden. Bis 1750°K hält sich der erzeugte Oberflächenfilm bei sehr hohen Thorkonzentrationen nur bei kurzer Brenndauer. Bei 1800°K setzt starke Verdampfung ein.

$$\text{Entaktivierungsbereich } (T_E): T = \frac{(1750^{\circ})^2}{1800^{\circ}} - 2100^{\circ}\text{K}.$$

Um die untere Grenze des Aktivierungsbereiches zu erhalten, wurden zwei Röhren mit geringer Bedeckung (hoher Konzentrationsgradienten) über

¹⁾ A. L. Reiman, Thermionic Emission. London 1934. — ²⁾ Die in Klammern gesetzte Angabe bedeutet, daß bei dieser Temperatur bei geringem Konzentrationsgradienten schon eine Verdampfung möglich ist.

60 Stunden auf 1400° K geheizt. Es zeigte sich nach dieser Behandlung eine Abnahme der Austrittsarbeit um 2 %.

$$\text{Aktivierungsbereich } (T_A): T = \begin{matrix} (1450^\circ)^1 & - & (1750^\circ) \\ 1500^\circ & - & 1700^\circ \end{matrix} \text{ K.}$$

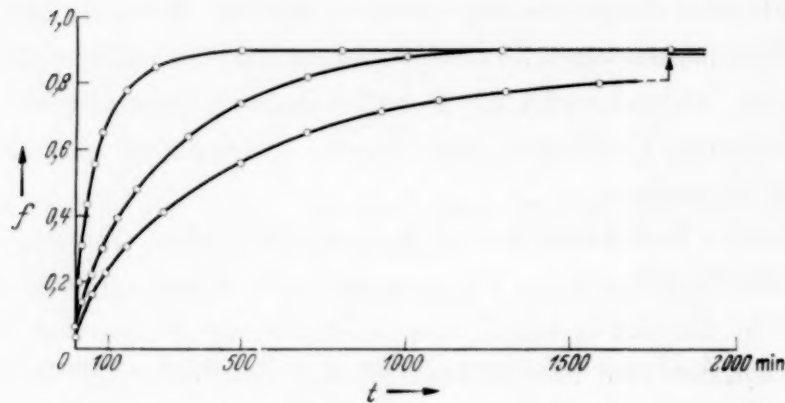


Fig. 1. Aktivierungskurven an Molybdän-Thor gemessen $T_A = 1615^\circ \text{ K}$

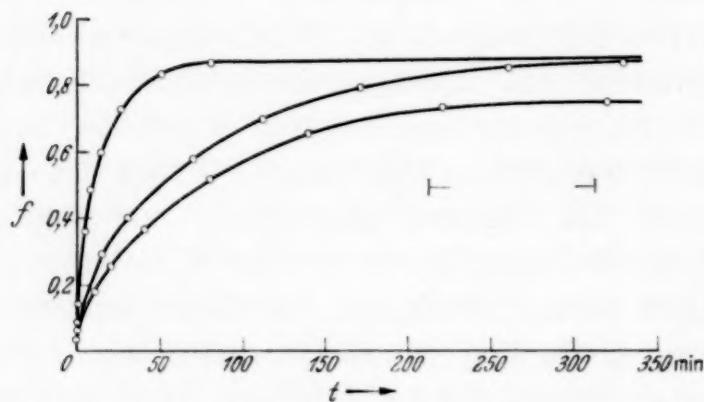


Fig. 2. Aktivierungskurven an Molybdän-Thor gemessen $T_A = 1700^\circ \text{ K}$

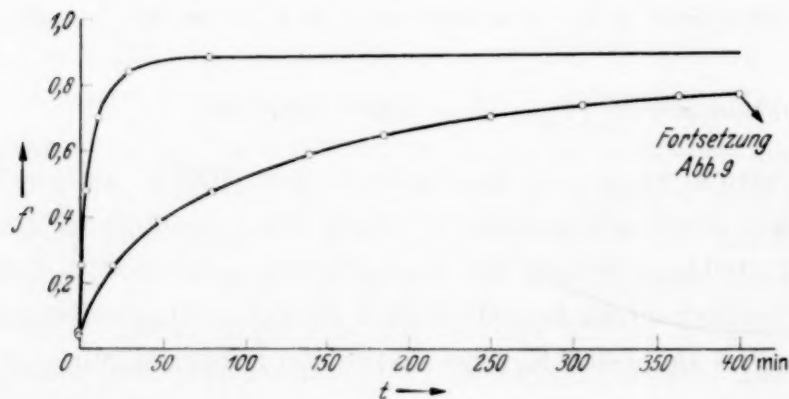


Fig. 3. Aktivierungskurven an Molybdän-Thor gemessen $T_A = 1750^\circ \text{ K}$

Unterhalb 1400° K ist bei keinem Rohr bei noch so langer Brenndauer eine Aktivierung beobachtet worden.

$$\text{Messbereich } (T_M): \begin{matrix} (1450^\circ)^1 \\ 1400^\circ \end{matrix} \text{ K.}$$

¹⁾ Die in Klammern gesetzten Angaben bedeuten, daß bei diesen Temperaturen bei sehr hohem Konzentrationsgradienten schon eine Diffusion möglich ist.

Nach Feststellung der Bereiche konnte mit der Aufnahme von Aktivierungskurven begonnen werden. Die Kathode wurde für 1 Minute zur Reduktion des Thoroxyds auf 2400°K gebracht und dann der Sättigungsstrom bei einer festen Testtemperatur von 1350°K gemessen. Dieser Wert gab den Ausgangspunkt der Kurven. Der Draht wurde nun ohne Anodenspannung auf die Aktivierungstemperatur von 1700°K geheizt und jeweils nach bestimmten Zeitintervallen die Zunahme des Sättigungsstromes bei der genannten Testtemperatur gemessen. Nachdem keine Zunahme mehr festzustellen war, wurde der erzeugte Thorfilm durch kurzzeitiges Hochheizen auf 2100°K verdampft. Nach erneuter Feststellung der Anfangsemission bei einer Meßtemperatur von 1350°K konnte nun eine zweite Aktivierungskurve aufgenommen werden. So werden je drei Aktivierungskurven bei 1615 und 1700°K gemessen; bei 1750°K wurden nach Reduktion nur zwei Kurven gewonnen, dann war der Thorvorrat bereits erschöpft. Für diese Kurven wurde nun nach den Gleichungen (1) und (2) der Zusammenhang zwischen f und t errechnet (Fig. 1, 2 und 3).

Alle Kurven ergeben praktisch dieselbe Endbedeckung. Die Anfangsteilheiten der aufeinander folgenden Kurven werden dagegen immer kleiner, das heißt, das Konzentrationsgefälle nimmt ab. Diese Abnahme wird zum Teil durch Verdampfung während der Aktivierung, zum Teil durch Verdampfung während des kurzzeitigen Hochheizens auf 2100°K verursacht. Ebenfalls werden die Ausgangswerte trotz gleicher Abdampfzeit immer kleiner, gehen aber nicht auf den Wert des Sättigungsstromes einer reinen Molybdänoberfläche herunter¹⁾.

¹⁾ Dieser wurde für die Meßtemperatur von 1350°K dadurch bestimmt, daß an mehreren Röhren mit reinen Molybdändrähten φ und A bestimmt wurden. Die Messungen ergaben $\varphi = 4,17$ Volt und im Mittel $A = 40 \text{ Amp./cm}^2 \cdot \text{Grad}$. Mit diesen Konstanten wurde auf Grund der Richardson-Gleichung $\log i_{1350}$ zu $-9,00$ berechnet. Fig. 4 zeigt eine der gemessenen Richardson - Geraden, aus der $\varphi = 4,17$ Volt in Übereinstimmung mit dem von Dushman (Phys. Rev. 25, 352, 1925) angegebenen Wert bestimmt werden kann.

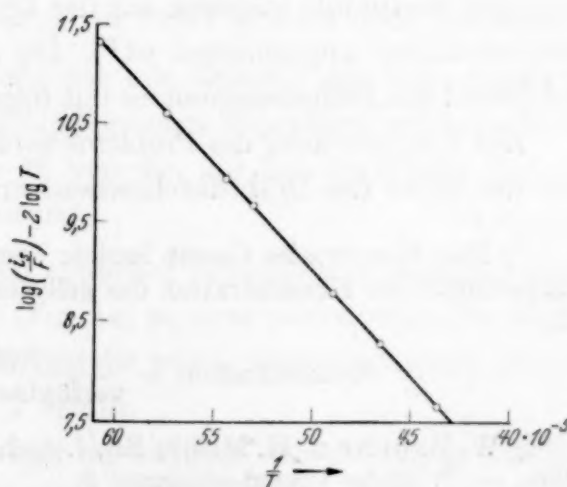


Fig. 4. Richardsongerade an Molybdän rein gemessen $\varphi = 4,17$ Volt

IV. *Theorie.* Es wird nun der analytische Zusammenhang zwischen der Bedeckung f und der Aktivierungszeit t abgeleitet auf Grund folgender Anschauung über den Aktivierungsvorgang.

In Anlehnung an das Henrysche Gesetz¹⁾ einerseits und unter der Berücksichtigung der Proportionalität zwischen Dampfdruck und verdampfender Menge andererseits wird der Betrag des von der Oberfläche verdampfenden Thors

$$= a^* \cdot \frac{f}{1-f}$$

gesetzt, wobei a^* eine Temperaturfunktion ist. Ist K^* die pro Sekunde an die Oberfläche diffundierende Thormenge und N_0 die Anzahl Thorionen pro cm^2 bei vollbedeckter Oberfläche, so ergibt sich mit dieser Vorstellung der Verdampfung für die Aktivierungsgeschwindigkeit von Thorium an die Oberfläche die Differentialgleichung

$$\frac{df}{dt} = K - a \cdot \frac{f}{1-f}, \quad \text{wobei } K = \frac{K^*}{N_0} \quad a = \frac{a^*}{N_0}. \quad (3)$$

Da die Thormenge K^* , wie sich aus den gemessenen Kurven zeigt, wiederum eine Funktion der Zeit ist, muß K^* , bevor die Gleichung (3) integriert werden kann, vorher errechnet werden.

Aus den elektronenoptischen Versuchen von Brüche und Mahl²⁾ zeigt sich, daß das Thor sowohl beim Wolfram als auch beim Molybdän nicht nur durch die Kornbegrenzung zweier Kristallkörner, sondern auch durch Risse und Öffnungen, allgemein gesagt, durch jede Störstelle der Oberfläche diffundiert. Die senkrecht zur Oberfläche liegenden Thorkanäle münden in diese Störstellen.

Der Aktivierungsvorgang wird nun lediglich durch die Diffusion des Thors durch die Kanäle (Vorstellung, das Thor erfahre in den Kanälen Reibung) bestimmt, während auf der Oberfläche unendliche Ausbreitungsgeschwindigkeit angenommen ist³⁾. Die austretende Thormenge wird dann auf Grund des Diffusionsgesetzes mit folgenden Voraussetzungen abgeleitet.

Zur Vereinfachung des Problems wird der Glühdraht durch eine Scheibe von der Dicke des Drahtdurchmessers ersetzt ($\lambda/2$). Die x -Richtung weise

¹⁾ Das Henrysche Gesetz lautet: Der Druck eines Gases in Gasphase ist proportional der Konzentration des gelösten Gases in der Flüssigkeit. Dabei ist die

$$\text{Konzentration} = \frac{\text{Anzahl}}{\text{verfügbaren Raum}} = \left(\frac{f}{1-f} \right).$$

— ²⁾ W. Brüche u. H. Mahl, ZS. f. techn. Phys. 16, 626, 1935; 17, 81, 282, 1936. — ³⁾ Siehe Grenzbedingung 2.

senkrecht zur Scheibe. Die Dichte des Thors in der Scheibe (in den Kanälen) sei ϱ . Die Änderung der Dichte des Thors in den Kanälen, die in der x -Richtung liegen, mit der Zeit ergibt sich dann aus der Diffusionsgleichung

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \varrho}{\partial t} &= D \cdot \operatorname{div} \operatorname{grad} \varrho, \\ \text{oder} \quad \frac{\partial \varrho}{\partial t} &= D \cdot \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2}, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

da ein Dichtegefälle nur in der x -Richtung vorhanden ist. Als Ansatz für die Lösung dieser Differentialgleichung wird gesetzt:

$$\varrho = \sum_{m=1}^{\infty} A_m e^{-D m^2 \omega^2 \cdot t} \cdot \sin(m \omega x) \quad (5)$$

wobei

$$m = 2n + 1; \quad \omega = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{und} \quad A_m = \frac{c \cdot k_0}{2n + 1} \quad (\text{Fig. 5a}); \quad \beta = \omega^2 \cdot D.$$

Die Grenzbedingungen sind folgende:

1. Die Dichteverteilung zur Zeit $t = 0$ zeigt Fig. 5a. Der mathematische Ausdruck für $t = 0$ ergibt sich aus dem Ansatz zu:

$$\varrho(t=0) = \sum_{n=0}^{\infty} A_{2n+1} \sin \left[(2n+1) \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x \right] \quad (6)$$

Diese Grenzbezeichnung wird bei den Versuchen dadurch erfüllt, daß beim kurzzeitigen Abdampfen auf 2100° K infolge des großen Diffusionskoeffizienten das Thor in starkem Maße herausdiffundiert, so daß eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung in den ThorKanälen entsteht. Die Annahme der genannten Dichteverteilung zur Zeit $t = 0$ ist somit berechtigt.

2. An der Stelle $x = 0$ herrscht für alle Zeiten t die Konzentration Null; d. h. die aus den Kanälen diffundierenden Thoratome erfahren beim Austreten auf die Oberfläche ($x = 0$) von den auf der Oberfläche befindlichen Thoratomen keine Beeinflussung.

Um das Problem mathematisch einfacher behandeln zu können, wird die Dichteverteilung zur Zeit $t = 0$ (Fig. 5a) zu einer periodischen Funktion (Fig. 5b) ergänzt. Damit ist gleichzeitig die zweite Grenzbedingung $\varrho = 0$ an den Stellen $x = 0$ und $x = \lambda/2$ erfüllt.

Es wird hierbei die Annahme einer unendlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der Thorionen auf der Oberfläche gemacht. Eine sichere Stütze

dieser Voraussetzung ist durch die Ergebnisse von Brüche und Mahl (l. c.) gegeben. Die Verfasser beobachten bei tiefen Aktivierungstemperaturen direkt das Wandern und Gleiten des Thors auf der Oberfläche. Bei höheren Temperaturen können die Autoren wegen der hohen spezifischen Emission nicht direkt beobachten, sondern sie müssen ebenso wie bei der integralen Emissionsmessung auf die Meßtemperatur gehen. Die Angabe, daß es möglich ist, beim Mo—Th kurzzeitig bei 2000° K in 1 Minute eine fast vollbedeckte Oberfläche zu erhalten, zeigt aber, daß die Ausbreitung des Thors

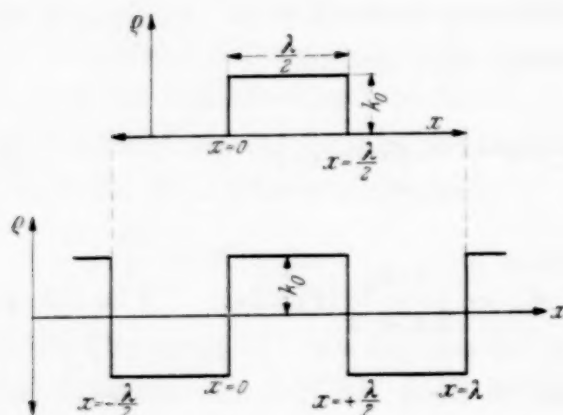


Fig. 5a. Dichteverteilung des Thors im Molybdän zur Zeit $t=0$.

Fig. 5b. Fortsetzung der Dichteverteilung zu einer periodischen Funktion.

mit der Temperatur sehr schnell anwächst und somit die Grenzbedingung berechtigt ist.

Ist N_0 die Anzahl der Thorionen pro cm^2 bei vollbedeckter Oberfläche, $\partial \varrho / \partial x$ der Konzentrationsgradient und D der Diffusionskoeffizient, so wird die austretende Thormenge:

$$K^* = N_0 \frac{df}{dt} = D \cdot \left(\frac{\partial \varrho}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (7)$$

wobei

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial x} \right)_{x=0} = k' \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(2n+1)^2 \cdot \beta \cdot t}. \quad (8)$$

Wird dieses errechnete K^* in die Differentialgleichung [Gleichung (3)] eingesetzt, so ergibt sich als endgültige Differentialgleichung für Molybdän-Thor:

$$\frac{df}{dt} = k^* \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(2n+1)^2 \cdot \beta \cdot t} - a \cdot \frac{f}{1-f}. \quad (9)$$

Die Integration der Gleichung ergibt:

$$f = k \left(1,24 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-(2n+1)^2 \cdot \beta \cdot t}}{(2n+1)^2} \right) \quad (10)$$

wobei

$$\sum \frac{1}{(2n+1)^2} = \frac{\pi^2}{8} \sim 1,24 \quad \text{und} \quad k = \text{const} \cdot k_0$$

und der zweite Ausdruck $a \cdot \frac{f}{1-f}$ der Gleichung (9) vernachlässigt ist (Begründung weiter unten).

Die Diskussion dieser Formel zeigt folgenden Kurvenverlauf. Wenn der Wert $t = 0,2$ erreicht ist, schließt sich die Kurve eng dem Verlauf von

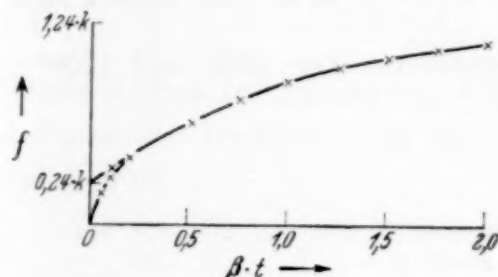


Fig. 6. Qualitativer Verlauf der Gleichung:

$$f = k \left(1,24 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-(2n+1)^2 \beta \cdot t}}{(2n+1)^2} \right).$$

$k(1,24 - e^{-t \cdot \beta})$ an; Fig. 6. Die höheren Glieder der Reihe erzeugen einen steilen Abfall am Anfang. Nahe der Endbedeckung wirkt sich das Glied $a \frac{f}{1-f}$ aus und erzeugt ein starkes Abbiegen und das Einmünden der Kurve in die Endbedeckung. Die abgeleitete Formel liefert also den gewünschten Kurvenverlauf für Mo—Th. Die Übereinstimmung zwischen Messung und Theorie zeigen die Fig. 7 und 8¹⁾.

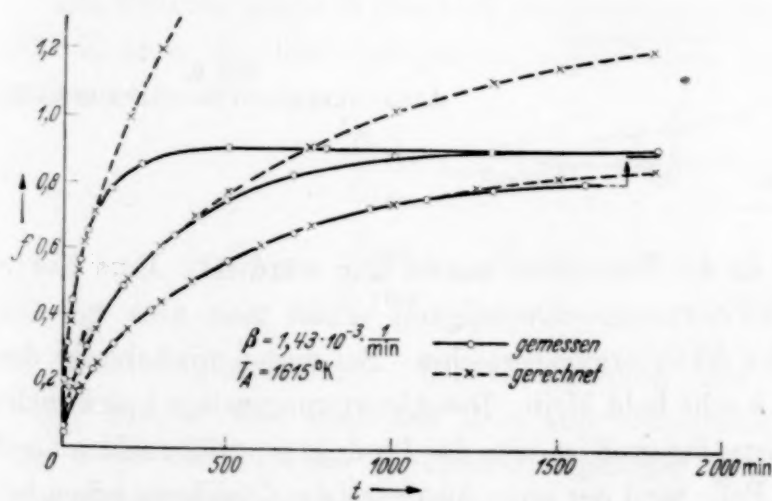


Fig. 7.
Bestätigung der Theorie
an Molybdän-Thor.

Die Vernachlässigung des Ausdrucks $a \frac{f}{1-f}$ der Gleichung (9) unterhalb f nahe 1 ist berechtigt, da bei normalen Aktivierungskurven (nicht zu

¹⁾ Fig. 9 konnte nicht gerechnet werden, da für eine β -Bestimmung mindestens 3 Aktivierungskurven erforderlich sind, bei dieser Temperatur aber nur 2 erhalten werden konnten.

kleiner Konzentrationsgradient und nicht zu tiefe Aktivierungstemperaturen) k groß und außerdem t von der Größenordnung ist, daß das Produkt $\beta \cdot t$ klein bleibt. In diesem Falle überwiegt das erste Glied der Gleichung (9) das zweite.

Theoretisch müßte der erste Ausdruck der Gleichung (9) für den Grenzfall $t = \infty$ und bei großem k gleich Null werden und die Differentialgleichung sich vereinfachen zu $\frac{df}{dt} = -a \frac{f}{1-f}$, d. h. eine Bedeckungsabnahme eintreten. Diese ist bei Temperaturen von 1600 und 1700° K

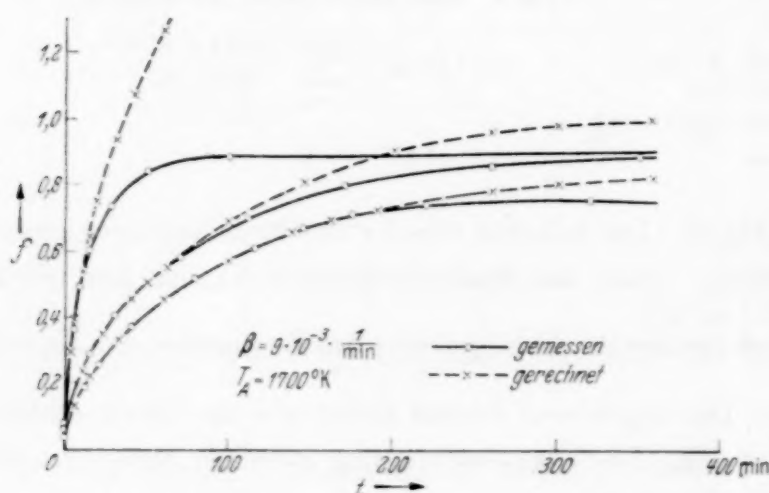


Fig. 8.
Bestätigung der Theorie
an Molybdän-Thor.

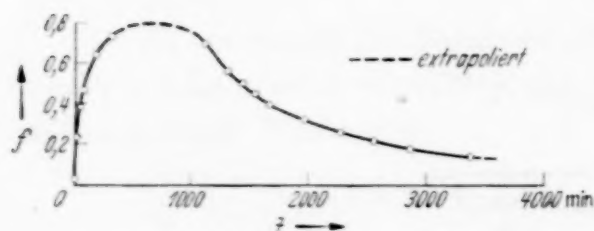


Fig. 9.
Aktivierungskurve bei 1750° K an Mo-Th

schwer zu realisieren, da die Versuchszeiten zu lang würden¹⁾. Eine Kurve mit abnehmender Aktivierungsgeschwindigkeit erhält man aber bei den Grenztemperaturen des Aktivierungsbereiches. Bei diesen wird infolge der großen Verdampfung k sehr bald klein. Die Aktivierungszeiten t sind nicht so lang, da β verhältnismäßig groß ist, also das Produkt $\beta \cdot t$ mit t sehr schnell anwächst. In diesem Falle wird der erste Ausdruck der Gleichung schon bei geringerer Bedeckung f klein gegen den zweiten. Es wird also die Bedeckungsgeschwindigkeit negativ. Die Bestätigung durch das Experiment zeigt Fig. 9.

¹⁾ Bei diesen Temperaturen ist β verhältnismäßig klein und die Abnahme von k während des Versuchsganges nicht sehr groß.

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Eine Bestätigung für die Richtigkeit der zugrunde gelegten Anschauung über den Diffusionsvorgang und eine endgültige Bestätigung der Theorie werden durch die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten erhalten. Dieser wird aus den gemessenen Kurven unter Berücksichtigung der gewonnenen Theorie berechnet. Die Umrechnung des gefundenen Wertes für $T = 1700^{\circ}\text{K}$ auf 2000°K geschieht auf Grund des von Langmuir angegebenen Gesetzes

$$D_T = A \cdot e^{-\frac{Q_R}{T}}, \quad (11)$$

[wobei $R \cdot Q$ als Diffusionswärme¹⁾ definiert wird] und zeigt Übereinstimmung mit dem von Dushman für Mo—Th angegebenen Diffusionskoeffizienten für 2000°K .

Aus der Theorie ergibt sich der Diffusionskoeffizient zu

$$D_T = \beta_T \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^2. \quad (12)$$

Wird für $\lambda = 2,4 \cdot 10^{-2}\text{ cm}$ (doppelter Drahtdurchmesser) und für β_T der jeweils gefundene Wert (Fig. 6 bzw. 7) in obige Formel eingesetzt, so ergeben sich als Diffusionskoeffizienten folgende Werte:

$$\begin{aligned} D_{1615^{\circ}} &= 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}, \\ D_{1700^{\circ}} &= 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}. \end{aligned}$$

Zur Prüfung dieser Werte wird der errechnete Diffusionskoeffizient für 1700°K nach der von Langmuir angegebenen Formel über die Proportionen:

$$\begin{aligned} \frac{D_{1700}}{D_{1615}} &= e^{Q \left(\frac{1}{1615} - \frac{1}{1700} \right)}, \\ \frac{D_{2000}}{D_{1700}} &= e^{Q \left(\frac{1}{1700} - \frac{1}{2000} \right)}, \end{aligned}$$

auf 2000°K umgerechnet. Die Umrechnung gibt den Wert $D_{2000} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ und zeigt mit dem von Dushman angegebenen Wert $D_{2000} = 10 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ größenordnungsmäßig gute Übereinstimmung. Wenn man nämlich rückwärts ausrechnet, welche Temperatur man haben muß, um auf den von Dushman angegebenen Wert zu kommen, so ergibt sich statt 1700°K 1693°K . Diese 7° Unterschied bedeuten eine Abweichung von $1/2\%$ und liegen somit innerhalb der Meßgenauigkeit des Pyrometrierens. Eine genauere Übereinstimmung ist daher nicht zu erwarten.

¹⁾ $R = \text{Gaskonstante.}$

V. Zusammenfassung.

1. Die Arbeitsbereiche von Mo—Th werden festgestellt und ergeben die Voraussetzung für die nachfolgenden Versuche.

2. Bei $T = 1615, 1700$ und 1750° K werden Aktivierungskurven aufgenommen.

3. Auf Grund der Vorstellungen der Thordiffusion durch die Störstellen der Oberfläche und der Annahme einer gültigen Verdampfungsformel $a \cdot \frac{f}{1-f}$ wird ein analytischer Ausdruck für den Zusammenhang der Bedeckung f und der Aktivierungszeit t gegeben, der die gemessenen Kurven beschreibt.

4. Unter Zugrundelegung der Theorie errechnet sich aus den Messungen der Diffusionskoeffizient und zeigt Übereinstimmung mit dem von Dushman auf andere Weise bestimmten.

Schwere Teilchen in der kosmischen Höhenstrahlung.

Von Anton Widhalm.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1940.)

Photographische Platten, die zur Untersuchung schwerer Teilchen in der kosmischen Höhenstrahlung in sechs verschiedenen Höhen exponiert waren, wurden ausgewertet. Die Zunahme an einzeln auftretenden Teilchenspuren in größeren Höhen ergibt für die auslösende Strahlung einen ungewöhnlich hohen Absorptionskoeffizient von 0,12 bis 0,13 cm⁻¹ Hg. Aus dem Vergleich der Korndichten der gefundenen Punktfolgen mit denen von Protonen, die durch Be-Neutronen aus Paraffin ausgelöst wurden, geht hervor, daß sowohl die Einzelbahnen als auch die Sternbahnen zum Großteil von Protonen und nur zu einem sehr geringen Teil vielleicht von α -Teilchen hervorgerufen werden. Das Energiespektrum verschiebt sich in geringeren Höhen nur ganz wenig zu energieärmeren Teilchen. Eine bevorzugte Einfallsrichtung kann nicht festgestellt werden. Aus den Beobachtungen muß geschlossen werden, daß auch die einzeln gefundenen Protonenspuren von Zertrümmerungsprozessen außerhalb der photographischen Emulsion stammen.

Von den vielfältigen Erscheinungen in der kosmischen Höhenstrahlung sind die schweren Teilchen wegen ihres Zusammenhangs mit Kernprozessen von besonderem physikalischen Interesse. In der Wilson-Kammer sind Bahnsuren von Höhenstrahlungsteilchen, die stärker als Elektronen ionisieren, verhältnismäßig nur selten beobachtet worden^{1) 2)}. Für diese schweren Teilchen machte man Kernzertrümmerungen, wie sie durch die energiereiche kosmische Strahlung ausgelöst werden könnten, verantwortlich. Dafür sprechen auch Untersuchungen von Steinke³⁾ mit der Ionisationskammer. Anderson und Neddermeyer⁴⁾ fanden tatsächlich auf einigen Aufnahmen von Nebelbahnen Bahnsuren, die von einem Zentrum aus nach verschiedenen Richtungen gingen. Infolge der Seltenheit solcher Kernprozesse ist es mit der Wilson-Kammer aber nur schwer möglich, genügend Aufnahmematerial zu sammeln. Dazu schien die photographische Platte, sobald sie für Protonen hoher Energie empfindlich hergestellt werden konnte, durch ihre dauernde Registrierung geeignet. Außer anfänglich nur einzeln gefundenen Bahnsuren^{5) 6) 7) 8) 9)} wurden auch zahlreiche von einem Zentrum

¹⁾ P. Kunze, ZS. f. Phys. **83**, 1, 1933. — ²⁾ F. Rieder, Wiener Ber. IIa, **143**, 499, 1934; G. Herzog u. P. Scherrer, Journ. de phys. **6**, 489, 1935. — ³⁾ C. G. Steinke u. H. Schindler, ZS. f. Phys. **75**, 115, 1932. — ⁴⁾ C. D. Anderson u. S. H. Neddermeyer, Phys. Rev. **50**, 263, 1936. — ⁵⁾ T. R. Wilkins u. H. St. Helens, ebenda **49**, 403, 1936; Nat. Geogr. Soc. Nr. 2, S. 37, Washington 1936. — ⁶⁾ T. Takéuchi, T. Inai, T. Sugita u. S. Huzisawa, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **19**, 88, 1937. — ⁷⁾ L. H. Rumbaugh u. G. L. Locher, Phys. Rev. **49**, 885, 1936. — ⁸⁾ M. Blau u. H. Wambacher, Wiener Ber. IIa, **146**, 469, 1937. — ⁹⁾ M. Blau u. H. Wambacher, Nature **140**, 585, 1937.

ausgehende Spuren, die ohne Zweifel von stark ionisierenden Kerntrümmern herrührten, gefunden.

In der vorliegenden Arbeit sollen hauptsächlich die einzeln auftretenden Bahnsuren schwerer Teilchen in Abhängigkeit von der Expositionshöhe untersucht werden. Über die dazu notwendigen methodischen Untersuchungen soll an anderer Stelle berichtet werden.

Höhenversuch. Zur Untersuchung schwerer Teilchen in der kosmischen Höhenstrahlung wurden photographische Platten mit 100 bis 120 μ dick gegossener Emulsion (Ilford New Halftons Platte) in sechs verschiedenen Höhen exponiert. Jedes Plattenpaket enthielt zwei mit der Schicht zueinandergekehrte, in einer Kartonschachtel verpackte 6×9 -cm-Platten; IV, V und VI (siehe Tabelle 2) waren außerdem in einer Zinkblechschachtel (Blechdicke 0,5 mm) verpackt.

Da sich aus früheren Untersuchungen von Blau und Wambacher¹⁾ keine stark bevorzugte Einfallsrichtung ergab, wurden die Platten horizontal liegend exponiert. Tabelle 1 gibt die Expositionshöhen und -zeiten.

Tabelle 1.

Expositionsort	Seehöhe m	Expositionszeit	in Tagen	Absorber über der Platte
I. (Wien)	200	30. I. — 14. X. 38	257	3 Zimmerdecken + Dach
II. (Gastein)	954	20. II. — 3. X. 38	225	1 Zimmerdecke + Dach
III. (Kolm-Saigurn)	1600	14. V. — 11. X. 38	150	Hüttendach
IV. (Neubau)	2173	15. V. — 11. X. 38	149	1 Zimmerdecke + Dach
V. (Sonnblick)	3106	15. V. — 11. X. 38	149	1 Zimmerdecke + Dach
VI. (Glockner)	3465	5. VI. — 3. IX. 38	91	Hüttendach

Die Platten wurden gemeinsam mit Rodinal 1:5 bei 18° C 11 Minuten entwickelt. Durch ein Zwischenbad von 1%iger Essigsäure (7 Minuten) konnte ein besseres Ausfixieren erreicht werden.

Zur Auszählung wurde ein Objektiv ohne Deckglaskorrektur²⁾ (Reichert Nr. 72412, 6 b, $45 \times$, num. Apertur 0,65) und zwei Kompensokulare (Reichert 8; $16 \times$) verwendet. Während bei 450facher Vergrößerung und 250 μ Gesichtsfelddurchmesser gesucht wurde, wurde mit dem Okularraster bei 800facher Vergrößerung die Länge der Punktfolgen gemessen.

¹⁾ M. Blau u. H. Wambacher, Wiener Ber. IIa, **146**, 623, 1937. — ²⁾ Objektive mit Deckglaskorrektur liefern bei Benützung ohne Deckglas infolge der sphärischen Aberration große Zerstreuungskreise, wodurch ein längeres Auszählen unerträglich wird.

Für die Ermittlung der Zahl der Teilchenspuren auf gleich großer Fläche der exponierten Platten wurde sehr genau gesucht, damit auch die schütterten Punktfolgen noch sicher erfaßt wurden. Die 100 μ dicke Schicht wurde für jedes Gesichtsfeld sechs- bis achtmal in ihrer ganzen Tiefe durchmustert.

Seuchenspuren. Unter Seuchenspuren werden im folgenden α -Bahns Spuren verstanden, die von radioaktiven Einschlüssen der Gelatineschicht oder des Glases stammen.

Von 70 μ dick gegossenen Platten, die zur Untersuchung schwerer Teilchen 6 Monate auf dem Hafelekar exponiert waren, wurde die Verteilung der Seuchenspuren untersucht. Von 400 bis 500 pro cm^2 gefundenen α -Spuren hatten ungefähr zwei Drittel ein Ende an der Schichtoberfläche, die übrigen hatten ein Ende auf der dem Glas zugewandten Schichtfläche. Nur von wenigen Bahnen lagen beide Enden in der Schicht. Es wird vermutet, daß die Glas- und Schichtoberfläche etwas stärker verseucht sind als die Mitte der Emulsion.

Eine Untersuchung der Seuchensterne war notwendig, um festzustellen, ob nicht ein Teil davon von Kernzertrümmerungen stammt. Die begrenzte Bahnzahl der Seuchensterne bis 5 und das Auftreten der kennzeichnenden Reichweite von ThC' bei einem großen Teil der Sterne zeigt den Unterschied zwischen diesen und den Zertrümmerungssternen. Unter etwa 800 beobachteten Seuchensternen (pro cm^2 etwa 180) wurde keiner mit mehr als fünf Bahnen gefunden. Es sei noch vorausgeschickt, daß alle Emulsionen eine bei diesen Untersuchungen bereits störende Th-Verseuchung aufweisen.

Ermittlung der Korndichte-Reichweite-Beziehung. Frühere Versuche von Wambacher¹⁾ hatten für Platten von zwei verschiedenen Platten sendungen nicht gleiche Korndichte-Reichweite-Kurven ergeben. Um womöglich mit einer Kurve auszukommen, sind für den Höhenversuch alle Platten aus derselben Schachtel verwendet worden. Aber auch diese Platten wurden noch auf die Gleichheit der Wiedergabe von Protonen geprüft. Nach Beendigung der Exposition wurde von jeder Platte ein Stück abgeschnitten, mit Protonen, die durch Be-Neutronen aus Paraffin ausgelöst wurden, bestrahlt und die Kornzahlen ihrer Bahns Spuren in Intervallen von 50 μ ermittelt. Die Versuchsplatten zeigten mit Ausnahme einer schwachen Abweichung der Platte IV (2100 m Seehöhe) gute Übereinstimmung.

Die Korndichte-Reichweite-Kurve bis zur oberen Energiegrenze, bis zu der Protonen als sehr schütterte, aber doch noch auffindbare Punktfolgen

¹⁾ H. Wambacher, Phys. ZS. **39**, 883, 1938.

wiedergegeben werden, wurde aus 50 Bahnen über 3000 μ (400 cm L. Ä.) Länge durch Zählen der Körner in Abschnitten von 250 μ erhalten [Näheres siehe ¹⁾]. Die Mikroaufnahme der Abb. 1a gibt einen Ausschnitt von einer ähnlichen Punktfolge vom schütterten Anfang. Abb. 1b zeigt die gleiche Punktfolge kurz vor dem Reichweitenende. Durch Aneinanderreihung und Ineinanderpassung der Korndichte-Reichweite-Kurven einzelner Bahn-

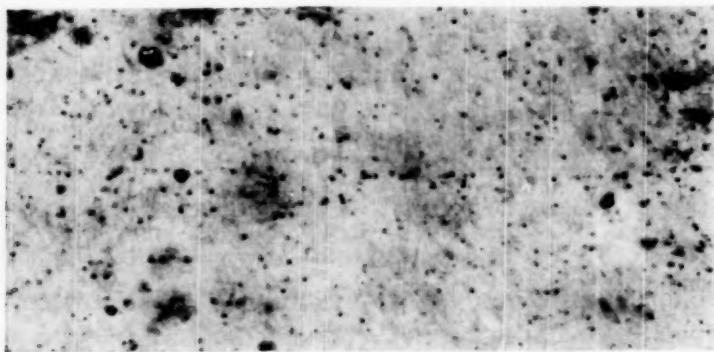


Fig. 1a. Beginn der Bahnspur eines energiereichen Teilchens.

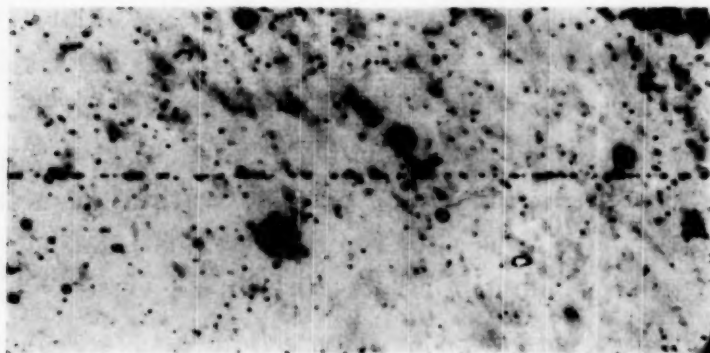


Fig. 1b. Ende derselben Bahnspur.

spuren wurde die Korndichte-Reichweite-Beziehung als ein Kurvenband erhalten, von dem in Abb. 2 die Mittellinie gezeichnet ist. Zunächst wurde für jede einzelne der sechs Platten eine solche Kurve ermittelt. Sie stimmten aber, wie aus der Übereinstimmung der Protonen bis 10^7 e-Volt zu erwarten war, innerhalb der Schwankungen im allgemeinen gut überein, nur die Kurve der Platte IV verlief etwas tiefer.

Für Teilchen, deren Korndichtekurve sich nicht in die ermittelte einpassen läßt, liegt die Vermutung einer anderen Teilchenart nahe. Es muß aber berücksichtigt werden, daß solche Abweichungen zum Teil auch dadurch hervorgerufen werden können, daß die Korndichte bei dicken Emulsionen

¹⁾ H. Wambacher, l. c.

an der Schichtoberfläche meist etwas größer ist als in der Schichttiefe. Bei Teilchen, die flach die Schicht durchsetzen, kann eine schwache Zunahme der Korndichte vorgetäuscht werden, wenn sie von der Glasseite zur Oberfläche gehen. Auf gleiche Weise kann eine vorhandene Korndichtezunahme vergrößert oder verkleinert werden. Durch diese Schwankung der Korndichte wird ein sicherer Schluß auf das Vorhandensein einer anderen Teilchenart außer Protonen erschwert. Unter 50 über 3000 μ langen Bahns Spuren wurden aber zwei Teilchenspuren gefunden, deren abweichende Korn-

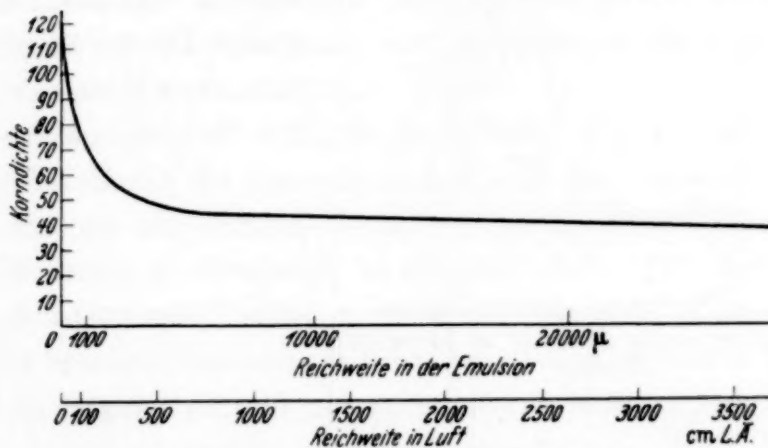


Fig. 2. Korndichte-Reichweite-Beziehung für die hier benutzten Platten.

dichte-Kurve nicht von diesem Einfluß stammen kann, da sie flach in der Schicht verlaufen. Wegen der langsameren Abnahme der Korndichte mit der Reichweite könnte es sich allenfalls bei diesen beiden Spuren um α -Teilchenspuren handeln.

Längenverteilung der Bahns Spuren. Um ein Bild über die Verteilung aller Einzelbahnen ¹⁾ — einschließlich der kurzen — nach ihrer Schichtlänge zu bekommen, wurde von der auf dem Glockner und der in Wien exponierten Platte $\frac{1}{2}$ cm² Fläche in fünf parallelen Streifen von 40 mm Länge und 250 μ Breite ausgezählt. Fig. 3 zeigt die Verteilung der Bahnen. Während auf der Glocknerplatte auf $\frac{1}{2}$ cm² 278 Seuchen- α -Bahnen (Länge $l < 62 \mu$) gefunden wurden, konnten auf der zweiten Plattenhälfte, die in Wien als Vergleichsplatte verblieb, auf gleicher Fläche nur 224 α -Spuren und nur wenige Bahnen mit größerer Reichweite gefunden werden. Vom Überschuß der Seuchen- α der Glocknerplatte (54 Bahnen) kann nach dem tiefen Einschnitt bei 60 bis 100 μ nur ein Teil von Höhenstrahlen stammen.

¹⁾ Bahnen, die nicht von einem mindestens zwei Bahnen gemeinsamen Zentrum ausgehen, werden zur Unterscheidung von den Sternbahnen Einzelbahnen genannt.

(Eine Ermittlung dieses Anteiles wäre mit seuchenfreien Platten leicht möglich.) Das Maximum bei 100 μ Reichweite (Glocknerplatte) und die

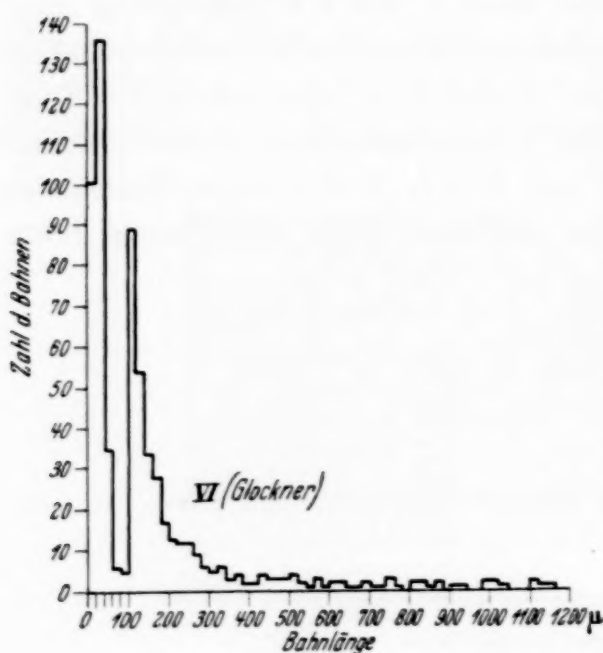


Fig. 3 a.

Abnahme der Bahnzahl gegen größere Längen ist durch die Schichtdicke und die Einfallsrichtung der Teilchen bedingt. Die Teilchen der 100 μ langen Bahnen durchsetzen vertikal einfallend die Schichtfläche. Die der längsten Bahnen fielen horizontal ein. —

Zum Vergleich wurde für eine 100 μ dicke Schicht, bei Annahme von gleicher Einfallsintensität in jedem Raumwinkel, die Verteilung der Bahnen (gleiche Anzahl von Bahnen mit der Länge $l \geq 100 \mu$, wie

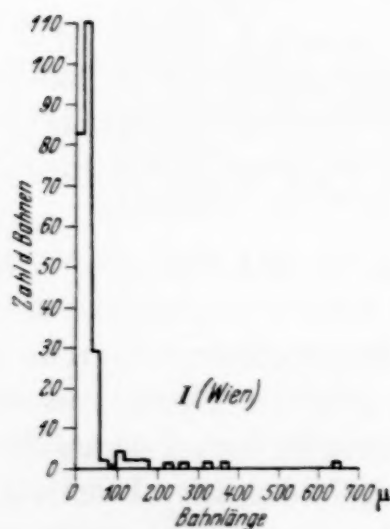


Fig. 3 b.

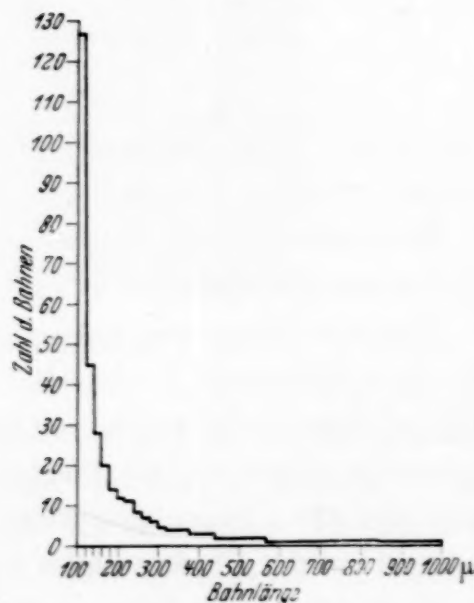


Fig. 3 c.

Fig. 3. Längenverteilung der beobachteten Bahnspuren.

in Fig. 3a, Glocknerplatte) nach ihrer Länge gezeichnet (Fig. 3 c). Es ergibt sich fast die gleiche Verteilung wie die tatsächlich gefundene. Daß in der gefundenen Längenverteilung (Fig. 3) das Maximum bei 100 μ tiefer liegt, wird dadurch verständlich, daß steil die Schicht durchsetzende Spuren, deren Projektion im Mikroskop kleiner als 20 μ ist, nicht gefunden werden. Lange

Bahnen ($l \geq 400 \mu$) werden dagegen zahlreicher gefunden, da sie infolge ihrer Erstreckung über mehrere Gesichtsfelder häufiger beobachtet werden als ihrem Verhältnis zu den kürzeren Bahnen entspricht.

Eine Statistik von 1132 Bahnen (Länge $l > 100 \mu$) ergab nach dem Einfallswinkel von der Vertikalrichtung bis 45° und von 45° und der Horizontalrichtung keine auffallend bevorzugte Einfallsrichtung, die allerdings bei Exposition mit horizontaler Emulsionsfläche auch schwieriger festzustellen wäre. Zur Zahl der Einzelbahnen pro cm^2 in Abhängigkeit von der Expositionshöhe wurden nur Bahnen gerechnet, deren Länge größer als 80μ (etwa 10 cm L. Ä.) war, wodurch die Thoriumverseuchung ($l < 62 \mu$) ausgeschlossen wurde.

Abhängigkeit der Intensität von der Seehöhe. Fig. 4 zeigt die Zahl der Einzelbahnen ($l > 80 \mu$) in Abhängigkeit von der Expositionshöhe. Die Abszisse gibt die Seehöhe, die Ordinate die Zahl der Bahnspuren von schweren Teilchen pro cm^2 und 24 Stunden (siehe Tabelle 2). Von der Platte II wurde 1 cm^2 , von den übrigen Platten je $\frac{1}{2} \text{ cm}^2$ ausgezählt. Während in 3465 m Höhe in 3 Stunden pro cm^2 ein schweres Teilchen einfällt, fällt in Gastein (954 m) nur innerhalb 36 Stunden ein Teilchen ein. Auf diesem Höhenunterschied wächst demnach die Intensität auf das Zwölfwache.

Tabelle 2.

Expositionsort	Seehöhe m	Einzelbahnen pro $\frac{1}{2} \text{ cm}^2$	Einzelbahnen/ cm^2 24 Std.
I. (Wien)	200	16	0,125
II. (Gastein)	954	148/ cm^2	0,66
III. (Kolm-Saigurn) . . .	1600	113	1,5
IV. (Neubau)	2173	154	2,07
V. (Sonnblick)	3106	346	4,65
VI. (Glockner)	3465	364	8,02
Hafelekar	2300	277	3,0
Jungfraujoch	3400	230	4,6

Von den sechs Höhen liegen die Punkte der Platten II und VI nicht gut in der Kurve (Fig. 4), sondern etwas zu hoch. Der in derselben Figur mit *H* bezeichnete Punkt stammt von einer auf dem Hafelekar (2300 m) exponierten Platte. Diese Platte, die von Versuchen von Blau und Wambacher stammt, weist in ihren Bahnspuren durchschnittlich eine größere Korndichte auf, gibt also die sehr energiereichen Protonen besser wieder. Sie war im Meßzimmer des Höhenstrahlungsforschungsinstituts exponiert. Dach und Zimmerdecke sind aus Holz (von etwa 15 cm Dicke). Der mit

Ju bezeichnete Punkt wurde von Platten eines früheren Versuchs, die 4 Monate auf dem Jungfraujoch (3400 m) exponiert waren, erhalten.

Die logarithmische Darstellung der Intensität (Fig. 4b) gibt von den sechs Punkten keine Gerade durch alle Punkte. Es zeigt sich aber, daß die

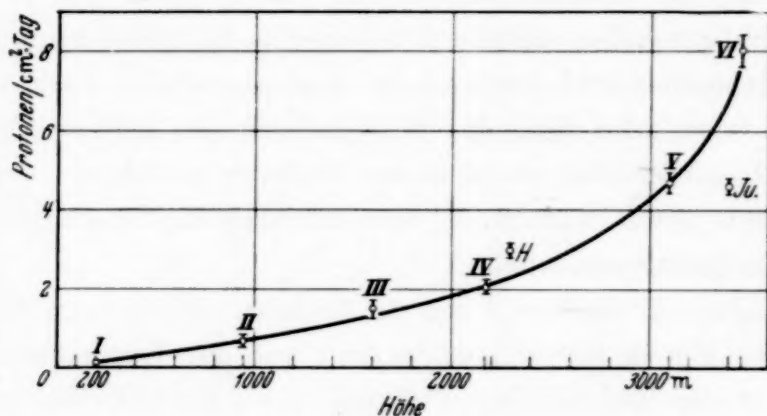


Fig. 4 a.

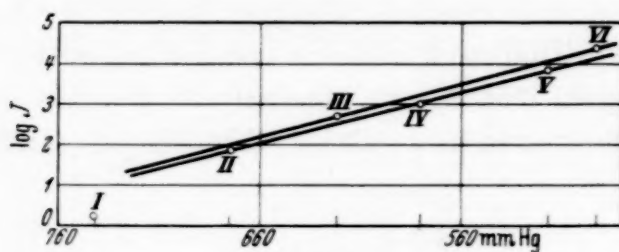


Fig. 4 b.

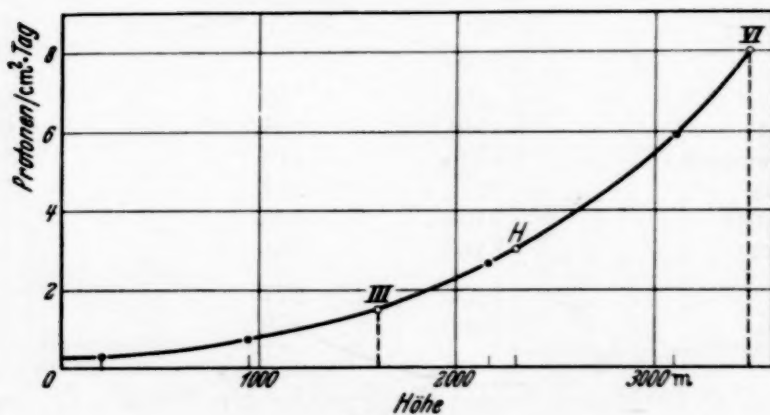


Fig. 4 c.

Fig. 4. Abhängigkeit der Intensität von der Seehöhe.

Punkte II, IV und V befriedigend in einer Geraden liegen. Diese Platten waren auch unter ungefähr gleichen Bedingungen exponiert. Die Platten III und VI, die unmittelbar unter einem Holzdach exponiert waren, liegen etwas höher in einer Geraden, die annähernd parallel zu den anderen drei Punkten geht. Als Absorptionskoeffizient ergibt sich aus beiden Geraden

0,12 bis 0,13 cm⁻¹ Hg. Der Punkt Wien (I) fällt auffallend heraus. Über dieser Platte befanden sich auch die größten Absorberschichten (drei Zimmerdecken und Dach). Der Punkt *Ju* liegt vermutlich infolge der Abschirmung durch die Felswand, an die das Hochalpine Forschungsinstitut (in diesem waren die Platten hinterlegt) gebaut ist, tiefer. Es ist anzunehmen, daß die Punkte der Platten I, II, IV und V infolge der dickeren Absorberschichten (siehe Tabelle 1) niedriger liegen und bei nicht Vorhandensein der Absorber in der höheren Geraden der Punkte III und VI liegen würden. Daraus würde sich die Zunahme der Teilchenzahl mit der Expositionshöhe nach einer *e*-Potenz (Fig. 4c) ergeben.

In dieser Kurve würde sich auch der früher herausfallende Hafelekarteilchenwert einfügen.

Um den Einfluß der Blechschachtel (0,5 mm Zinkblech entspricht 72 m L. Ä.) festzustellen, wurde eine Platte in einer Zinkblechschachtel und eine in einer Kartonschachtel auf dem Jungfraujoch exponiert. Es konnte aber kein Unterschied festgestellt werden (allerdings bei stärker auftretendem Schleier). Die Ausbeute beider Platten würde ebenfalls ungefähr in der Höhe des mit *Ju* bezeichneten Punktes liegen.

Neben den zahlreichen Einzelbahnen wurden auch Zertrümmerungssterne, wie sie von Blau und Wambacher¹⁾ und von Schopper²⁾ beobachtet wurden, gefunden. Die Ausbeute an Mehrfachzertrümmerungen ist nach den Platten II und VI 100 bis 150mal kleiner als an Einzelspuren. Aus der kleinen Statistik zeigt sich ein ähnlich rascher Anstieg mit der Höhe wie für Einzelbahnen. Auf der Gasteiner Platte wurden auf 1 cm² zwei Sterne, auf der Glocknerplatte sechs Sterne gefunden. Auf gleiche Expositionszeit berechnet, ergibt sich für diesen Höhenunterschied eine Zunahme auf das Sieben- bis Achtfache. Wegen der kleinen Statistik kann dieses Ergebnis nicht als gesichert gelten³⁾.

Zertrümmerungssterne. Von den gefundenen 25 Sternen haben drei ihr Zentrum nicht in der photographischen Emulsion, sondern im Glas. Ein Stern hat neun Bahnen. Dieser kann nicht mehr von Sauerstoff, sondern muß von einem Element mit höherer Ordnungszahl — wofür wohl nur Br und Ag in Betracht kommen — stammen. Auf der Mikroaufnahme dieses Sternes (Fig. 5) sind infolge des Tiefgangs nur vier Bahnen sichtbar. Dieser Stern besitzt außer den neun Bahnen noch eine schütterte Bahnspur, die nicht zum Zentrum führt, sondern in eine andere Bahnspur einmündet. Eine ähnliche Verzweigung konnte auch bei einer Einzelbahn gefunden

¹⁾ M. Blau u. H. Wambacher, l.c. — ²⁾ E. M. u. E. Schopper, Phys. ZS. 40, 22, 1939. — ³⁾ G. Stetter u. H. Wambacher, ebenda 40, 702, 1939.

werden. Wegen der Seltenheit dieser Beobachtung kann es sich auch um ein zufälliges Zusammentreffen handeln. Takéuchi und Mitarbeiter¹⁾ und Schopper²⁾ finden längs einer Bahn mehrere solche Abzweigungen, die meist nur einige Körner haben.

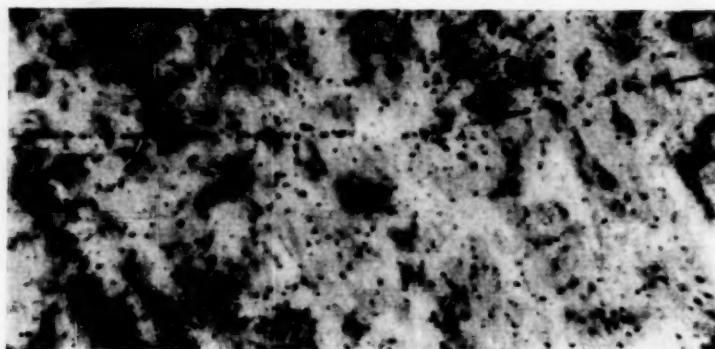


Fig. 5. Zertrümmerungsstern.

Unter den gefundenen Zertrümmerungssternen treten die mit drei und vier Bahnen am häufigsten auf.

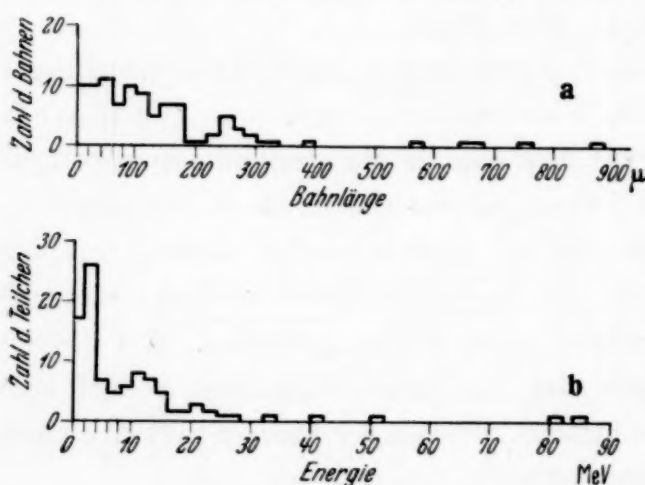


Fig. 6. Längen- und Energieverteilung der Sternbahnen.

Stark geknickte Bahnspuren treten bei den Sternbahnen ebenso wie bei den Einzelbahnen nur selten auf.

Wie aus der Verteilung der Sternbahnen nach ihrer Länge in der Schicht (Fig. 6a) und ihrer Energie (Fig. 6b) hervorgeht, überwiegen die kurzen und energiearmen Teilchen bei den Sternen mehr als bei den Einzelbahnen (Fig. 20). Während

bei den Einzelbahnen nur $1/12$ in der Schicht endigt, endigen von 106 Sternbahnen 40 in der Schicht.

Teilchenart. Daß es sich bei den von der photographischen Platte registrierten schweren Teilchen hauptsächlich um Protonen handelt, geht aus dem Vergleich mit Protonen hervor, die von Be-Neutronen aus Paraffin ausgelöst wurden. Hierzu werden die Kornzahlen auf den letzten 250 μ vor dem Reichweitenende von den Neutronen H-Strahlen (Fig. 7d) mit

¹⁾ T. Takéuchi, T. Inai, T. Sugita u. S. Huzisawa, l.c. — ²⁾ E. M. u. E. Schopper, Phys. ZS. 40, 22, 1939.

den in der Schicht endigenden Einzelbahnen von den Höhenversuchsplatten (Fig. 7e) verglichen. Als Abszissen sind die Kornzahlen pro 250μ aufgetragen. Die mittlere Korndichte ist durch eine vertikale Linie eingezeichnet. Die Verteilung der Bahnen nach ihrer Korndichte (Fig. 7d, 7e) zeigt, daß es sich bei den Einzelbahnen fast ausschließlich um Protonen handelt. Die Bahnen in Fig. 7, die eine Korndichte über 135 haben, stammen mit Ausnahme von einer Bahn von solchen, deren Länge kleiner als 150μ ist. Diese Bahnen würden bereits deutlich in den Bereich der α -Korndichte (Fig. 7a, 7c) fallen. Da sich die Korndichtekurven von Protonenbahnen (Fig. 7b) und α -Bahnen (Fig. 7a, 7c) teilweise überkreuzen, ist für diese Bahnen eine eindeutige Entscheidung, ob Protonen oder α -Teilchen, schwer möglich. Die in der Schicht endigenden Sternbahnen nach ihrer Korndichte in den letzten 250μ aufgetragen (Fig. 7f) lassen das Vorhandensein von α -Teilchen neben Protonen vielleicht eher zu als die Einzelbahnen. Für Sternbahnen, deren Länge kleiner als 50μ ist, ergeben sich oft hohe Korndichten. Es ist aber zu bedenken, daß bei diesen kurzen Bahnen die statistischen Schwankungen der Korndichte groß sind.

Die Platten wurden auch auf den Unterschied der Korndichte

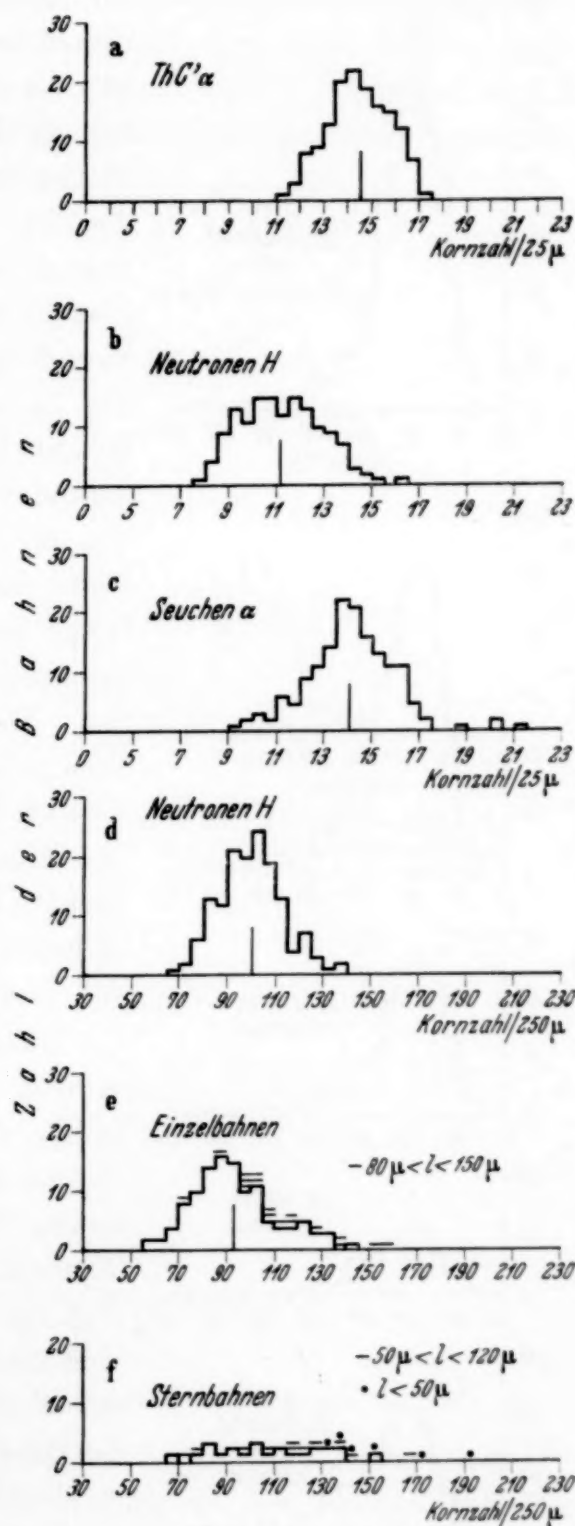


Fig. 7. Korndichte der Bahns Spuren von α -Teilchen, durch Neutronenstoß ausgelösten Protonen (Neutronen-H), und Höhenstrahlteilchen.

von α -Teilchen und den dichten Enden von Protonen untersucht. In Fig. 7a, 7b, 7c sind auf der Abszisse die Kornzahlen pro 25μ aufgetragen, die aus

der Kornzahl von 50μ langen Bahnen ermittelt wurden. Die dichten Enden (letzten 50μ vor dem Reichweitenende) der Protonenbahnen (Fig. 7b) sind für die verwendeten Platten merklich schütterer als die α -Bahnen des ThC' (Fig. 7a)¹⁾. Fig. 7c zeigt Seuchenspuren nach ihrer Korndichte aus den Platten des Höhenversuchs. Die mittlere Korndichte ist nur wenig kleiner als die in Fig. 7a, obwohl die Platten etwa 8 Monate gelagert waren. Dies läßt auf einen geringen Ausfall von Körnern infolge des Rückgangs des latenten Bildes schließen. Lauda²⁾ stellte für Agfa Kontrastplatten bei gleich langer Lagerung einen bedeutend größeren Rückgang der Korndichte für α -Strahlen fest. Die Entwicklungszeit, von der der Rückgang stark abhängt, war bei deren Versuchen aber auch wesentlich kürzer (2,5 Minuten). Ein starkes Abklingen des latenten Bildes wäre bei Untersuchungen der Höhenstrahlung mit langer Expositionszeit unangenehm.

Abhängigkeit der Teilchenenergie von der Seehöhe. Zur Ermittlung der Energieverteilung der schweren Teilchen in den sechs verschiedenen Höhen wurde für alle Einzelspuren ($l \geq 80 \mu$) die mittlere Korndichte (Kornzahl pro 250μ) berechnet. Fig. 8 zeigt für jede einzelne Platte (VI — II) die Verteilung der Bahnen nach der Korndichte mit eingezeichneter Mittellinie. Wie aus den Darstellungen ersichtlich, ist eine äußerst

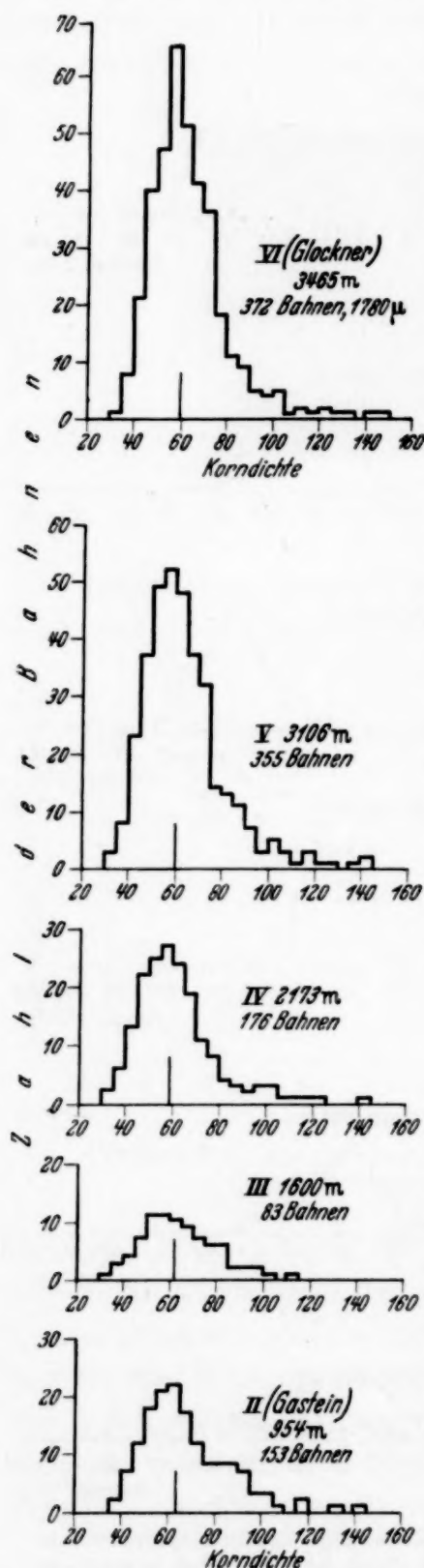


Fig. 8. Korndichte der Bahnspuren in verschiedenen Höhen.

¹⁾ Bei den früher von M. Blau und H. Wambacher auf dem Hafelekar verwendeten Platten war dies nicht der Fall.

²⁾ H. Lauda, Wiener Ber. IIa, **145**, 1, 1936.

schwache relative Zunahme der kornreicheren Bahnen, also an Energie ärmeren Teilchen in geringeren Höhen (II und III) bemerkbar. Die Platte IV fällt durch kornärmere Bahnen, was sich bereits in der Korndichte-Reichweite-Kurve zeigte, heraus.

In Fig. 9b sind die Ergebnisse der Platten II und III addiert und in Fig. 9a der gleichen Bahnzahl auf der Glocknerplatte gegenübergestellt.

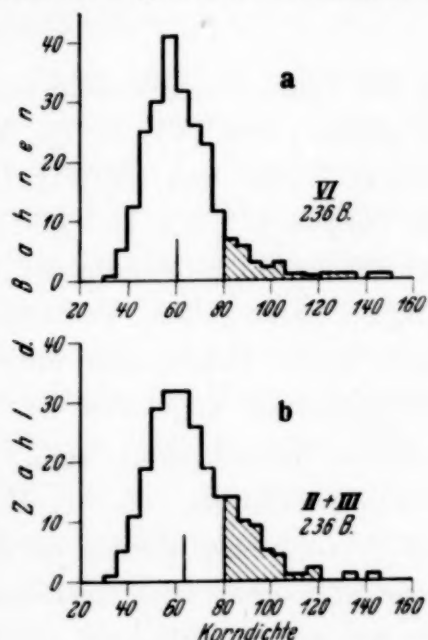


Fig. 9. Vergleich der Korndichtenverteilung bei großer Höhendifferenz. Bezogen auf gleiche Teilchenzahl.

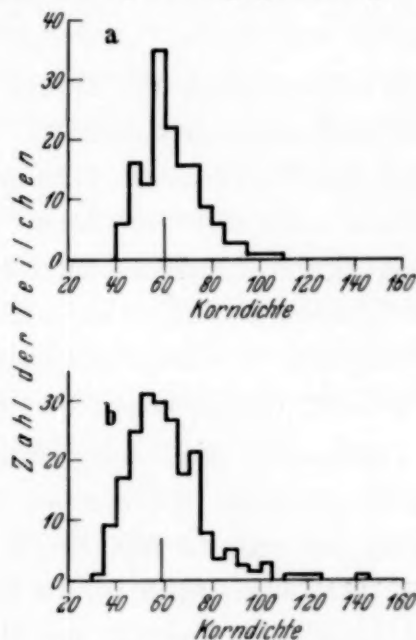


Fig. 11. Energieverteilung bei verschiedener Einfallsrichtung.

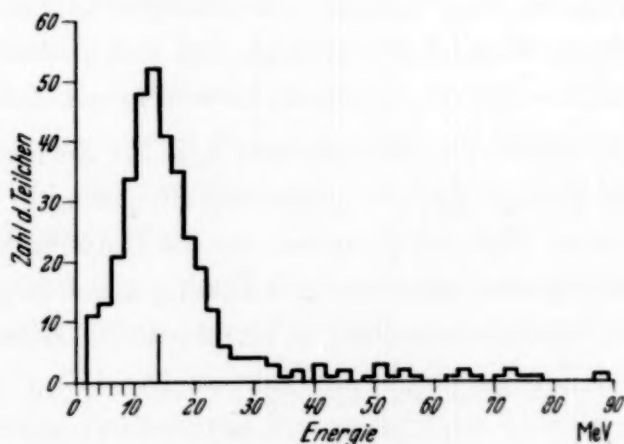


Fig. 10. Energieverteilung der Teilchen in 3400 m Seehöhe.

Der schraffierte Teil zeigt zum Vergleich den Anteil von Teilchen unterhalb einer bestimmten Energie. Die Verschiebung der mittleren Korndichte von 60 (auf der Platte VI, 3465 m) auf 63 (auf den Platten II und III, 954 bzw. 1600 m) entspricht einer Abnahme der mittleren Energie von 14 auf 12,7 MeV.

Für eine Höhe (3465 m) wurde aus der Korndichte die Energie bestimmt und die Energieverteilung der Teilchen (Fig. 10) dargestellt. Die mittlere Energie der Protonen beträgt demnach in 3465 m Höhe 14 MeV. Dieser entspricht eine Reichweite von 200 cm L. Ä.

Die Umrechnung von Luftreichweite auf Protonenenergie wurde bis 230 cm nach Duncanson¹⁾ und für Teilchen größerer Reichweite nach den Angaben von Bethe²⁾ durchgeführt.

Wie oben wurde die Energieverteilung der Teilchen aus verschiedenen Einfallsrichtungen festgestellt. Von der Glocknerplatte (VI) ist die Verteilung der Teilchen, die vertikal bis zu einem Winkel von 45° (Fig. 11a) einfielen, nach ihrer mittleren Korndichte dargestellt. Fig. 11b gibt die Verteilung der Teilchen vom Einfallswinkel 45° bis zur Horizontalen. Für beide Einfallsrichtungen kann die Verteilung als gleich gelten. Der kleinen Verschiebung ist keine Bedeutung beizulegen, da bei Bahnspuren, die steil die Schicht durchsetzten, die Korndichtebestimmung ungenauer ist.

Diskussion. Von den gefundenen Protonen (Einzelspuren) kann, wie auch zu erwarten ist, nur ein Bruchteil von Neutronen, die bei Kernzertrümmerungen in fast gleicher Zahl wie Protonen frei werden dürften, durch elastischen Stoß in der Schicht ausgelöst worden sein, da Bahnen, deren schütteres Ende in der Schicht liegt, nur selten beobachtet werden. (Unter 1132 Bahnen befinden sich 14 mit Anfang und Ende in der Schicht.) Diese Protonen wurden höchstwahrscheinlich von Neutronen ausgelöst. Von den 83 Spuren, die nur ein Ende in der Schicht haben, konnte aber für die längeren Bahnen festgestellt werden, daß das dichtere Ende in der Schicht liegt. Von diesen Protonen stammt daher nur ein Teil von Neutronen.

Die rasche Abnahme der Einzelspuren und der Zertrümmerungssterne in geringeren Höhen zeigt, daß die auslösende Strahlung in der Atmosphäre stark absorbiert wird. Daß die Protonen, die die Einzelbahnen hervorrufen, keine Primärstrahlung sind, geht aus ihrer allseitig ungefähr gleichen Einfallintensität, aus der Energieverteilung in verschiedenen Höhen und aus ihrer niedrigen mittleren Energie von 14 MeV hervor. Diese Ergebnisse legen nahe, daß die Teilchen dieser Einzelspuren von Kernzertrümmerungen der Atome der Umgebung stammen. Dazu kommen wegen der kleinen Energie der auftretenden Protonen in erster Linie die Atome der Glasplatte, auf der die photographische Emulsion aufgegossen ist, in Betracht. Für die Auslösung der Kernzertrümmerungen kommen vielleicht Mesotronen, Protonen

¹⁾ W. E. Duncanson, Proc. Camp. Phil. Soc. **301**, 102, 1934. — ²⁾ H. Bethe, Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/1, **552**, 1933.

und Neutronen in Frage. Die Abnahme der Intensität bei fast gleichbleibender Energie legt aber nahe, daß die Auslösung durch Neutronen erfolgt.

Nach den Berechnungen von Heisenberg¹⁾ und Bagge²⁾ für die Erniedrigung des Potentialberges bei einer Kernverdampfung wird auch das Auftreten von energiearmen Teilchen, wie sie beobachtet werden, verständlich.

Andere Arbeiten. In der Nebelkammer werden neben einzeln vorkommenden schweren Teilchen auch Kernzertrümmerungen beobachtet (hierzu außer den bereits angeführten Arbeiten auch die im Literaturverzeichnis unter 20 angegebenen). Bei den Zertrümmerungen, die meist von den Atomen des Pb-Absorbers oder den des Glases der Kammerwand stammen, treten neben Protonen auch Spuren von Mesotronen und leichten Teilchen auf. Anderson und Neddermeyer³⁾ finden auch eine Zertrümmerung des Füllgases (Argon) der Kammer. Oft werden schwere Teilchen in Begleitung mit Schauern beobachtet^{3) 4)}.

In der photographischen Emulsion entziehen sich die leichten Teilchen und vermutlich auch die Mesotronen der Beobachtung. Die einzeln auftretenden Bahnsuren schwerer Teilchen, die anfangs nur selten gefunden wurden, wurden mehr für α -Teilchen als für Protonen gehalten⁵⁻⁸⁾. Wilkins und Helens⁹⁾ fanden als erste bei einem Stratosphärenaufstieg ein schweres Teilchen mit 750 μ Bahnlänge, das sie als α -Teilchen deuten.

Wambacher¹⁰⁾ vermutet für Einzel- und Sternbahnen aus dem Vergleich der Korndichten mit aus Paraffin ausgelösten Protonen, daß es sich hauptsächlich um Protonen handelt. E. M. und E. Schopper¹¹⁾ schließen aus der Reichweite und dem mittleren Kornabstand der in der Schicht endigenden Sternbahnen auf das Vorhandensein von Protonen, α -Teilchen und Restkernen.

Der gefundene Anstieg der Zahl der Einzelbahnen von 200 m auf das 23fache (nach der Kurve in Fig. 4) in 3465 m ist größer als der Anstieg der

¹⁾ W. Heisenberg, Sächs. Akad. Ber. **89**, 369, 1937. — ²⁾ E. Bagge, Ann. d. Phys. **33**, 389, 1938. — ³⁾ C. D. Anderson u. S. H. Neddermeyer, l.c. — ⁴⁾ Füssel, s. H. Euler u. W. Heisenberg, Ergebn. d. exper. Naturwiss. **17**, 1, 1938. — ⁵⁾ T. R. Wilkins u. H. St. Helens, Phys. Rev. **49**, 403, 1936; l.c. — ⁶⁾ T. Takéuchi, T. Inai, T. Sugita u. S. Huzisawa, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **19**, 88, 1937. — ⁷⁾ L. H. Rumbaugh u. G. L. Locher, Phys. Rev. **49**, 885, 1936. — ⁸⁾ M. Blau u. H. Wambacher, Wiener Ber. IIa, **146**, 469, 1937. — ⁹⁾ T. R. Wilkins u. H. St. Helens, Phys. Rev. **49**, 403, 1936; Nat. Geogr. Soc. Nr. 2, S. 37, Washington 1936. — ¹⁰⁾ H. Wambacher, l.c. — ¹¹⁾ E. M. u. E. Schopper, l.c.

Gesamtintensität der kosmischen Höhenstrahlung nach Messungen mit der Ionisationskammer und der nach der Koinzidenzmethode gemessenen Schauertätigkeit. E. Schopper¹⁾ fand auf photographischen Platten, die mit Paraffin bedeckt waren, zwischen 200 und 3400 m einen Anstieg der schweren Teilchen auf das Vierfache. Von 3400 auf 18000 m Höhe findet er aber einen raschen Anstieg (18fach). Die von Blau und Wambacher²⁾ gefundene Intensitätszunahme von auf dem Hafelekar (2300 m) und auf dem Jungfraujoch (3400 m) exponierten Platten um 83% ist auch etwas kleiner, was hauptsächlich an der verschiedenen Plattenqualität liegen dürfte. Anderson und Neddermeyer³⁾ finden mit der Wilsonkammer auf dem Pikes Peak (4300 m) zwölfmal so viele schwere Teilchen als in Pasadena. Ein vergleichbares Ergebnis erhielt Fünfer⁴⁾ für den Anstieg der langsamen Neutronen nach Messungen mit dem Zählrohr. Er findet für die Komponente, die vermutlich durch Sekundärprozesse die Neutronen auslöst, einen Absorptionskoeffizienten von $0,1 \text{ cm}^{-1} \text{ Hg}$. Ein ähnliches Ergebnis erhielten C. G. und D. D. Montgomery⁵⁾ für die Häufigkeit der Hoffmannschen Stöße, die von Seehöhe auf das 14fache in 3500 m zunehmend gefunden wird.

Die Ausbeute an Teilchenspuren läßt sich mit anderen photographischen Arbeiten wegen der verschiedenen Emulsionsdicke und Qualität der Platten nicht gut vergleichen.

Ich danke Herrn Prof. G. Stetter u. Herrn Dr. H. Wambacher für ihre Beratung bei meiner Arbeit.

Wien, 2. Physikalisches Institut der Universität, 26. Februar 1940.

¹⁾ E. Schopper, Naturwiss. **25**, 557, 1937; Phys. ZS. **40**, 22, 1939; Veröff. d. wiss. Zentralbl. Agfa **6**, 170, 1939. — ²⁾ M. Blau u. H. Wambacher, Wiener Ber. IIa, **146**, 469, 1937. — ³⁾ C. D. Anderson u. S. H. Neddermeyer, l.c. — ⁴⁾ E. Fünfer, ZS. f. Phys. **111**, 351, 1938. — ⁵⁾ C. u. D. D. G. Montgomery, Phys. Rev. **47**, 429, 1935.